
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907040 1





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

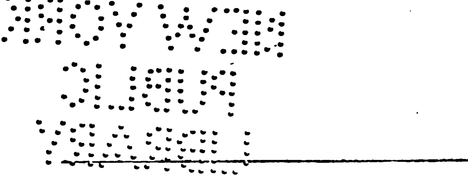
UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1859.

ERSTER BAND.



LEIPZIG 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

76

SECHS UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des sechs und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

Rheinisches Mineralien-Comptoir

des

Dr. A. Krantz

in

Bonn.

Das in VI. Auflage neu und sehr vervollständigt erschienene Preis-Verzeichniss wird gratis ausgegeben und auf frankirte Anfragen portofrei versendet. Es enthält:

Bonn 1859.

330

I.

Ueber die Trennung der Beryllerde von der Alaunerde, nebst der Analyse zweier Berylle.

Von

Dr. **V. Hofmeister** in Jena.

Zwei bisher noch nicht analysirte Berylle, der von Rosenbach in Schlesien und der aus dem Heubachthale des obern Pinzgaus, wurden mir durch die Güte des Herrn Prof. E. E. Schmid überlassen und deren Untersuchung im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Ehe zur Analyse selbst geschritten wurde, schien es nicht unpassend, die hierbei anwendbaren analytischen Methoden einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, zumal da über den Werth der Trennungsweisen der Alaunerde von der Beryllerde selbst die zuverlässigsten Analytiker verschiedener Meinung sind.

Die Aufschliessung des Minerals gelang natürlich *lege artis* vollständig. Was aber die Trennung der Thonerde von der Beryllerde betrifft, so haben sie solche Aehnlichkeit mit einander, dass fast alle Reagentien mehr oder weniger auf beide gleich einwirken.

Gmelin und Schaffgotsch haben bekanntlich angerathen, diese Erden in Kalilauge zu lösen und aus der verdünnten Lösung die Beryllerde durch Kochen auszuscheiden, wobei die Thonerde vollständig in Lösung bleibe. Die in dieser Beziehung angestellten Versuche führten durchaus nicht zu einer exacten Scheidung beider Stoffe,

mochte auch die Verdünnung der alkalischen Lösung eine noch so verschiedene sein; bei allen Versuchen wurde etwas Alaunerde mit gefällt.

Berthier's Vorschlag, beide Erden durch schweflige Säure u. s. w. zu trennen, ist schon von Böttinger ungenau befunden worden; es wurde daher nur bestätigt, dass sich mit der schwefligsauren Thonerde stets eine nicht geringe Menge von Beryllerde ausscheidet.

Berzelius trennte beide Erden dadurch, dass er sie nach ihrer Fällung durch Ammoniak mit einer Salmiaklösung so lange kochte, als noch Ammoniak entwich; die Beryllerde sollte dann vollständig gelöst werden, die Thonerde aber ungelöst bleiben. Einige neuere analytische Lehrbücher empfehlen diese Methode als die beste, ergänzen nur, dass die Salmiaklösung ganz concentrirt sein und bleiben müsse, auch kein Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sein dürfe.

Die Erscheinungen, welche sich mir bei der genauesten Befolgung dieser Methode darboten, waren folgende:

Die von der Kieselsäure getrennten, in saurer Lösung befindlichen Erden wurden durch Ammoniak ausgefällt, mit einer ganz concentrirten Lösung von Salmiak versetzt und gekocht. Im Anfange war das Kochen leicht und schäumend, später trat ein Stossen der Masse ein und ein sichtlich erschwertes Kochen. Nach zweitägigem nur wenige Stunden unterbrochenen Kochen war eine ammoniakalische Reaction nicht mehr zu bemerken. Die Thonerde setzte sich beim längern Stehen nur unvollkommen ab, beim Filtriren blieb nur wenig davon auf dem Filter. Oefter wiederholte Versuche hatten ganz denselben Erfolg. Bemerkenswerth war aber, dass die auf dem Filter bleibende Thonerde mehr einem klaren, durchsichtigen Gelée glich, während wir doch sonst das Thonerdehydrat als weisse undurchsichtige Gallert kennen.

Genauere Bestimmungen lehrten, dass nach so anhaltendem Kochen mit gesättigter Salmiaklösung die Thonerde nicht blos ihren Habitus verändere, sondern zum grossen Theil auch *darin löslich* werde.

Wurde nämlich reines Thonerdehydrat mit concentrirter Salmiaklösung gekocht, so war der Erfolg derselbe wie oben. Uebrigens war selbst nach 20 stündigem Kochen mit Salmiak noch Ammoniakentwickelung nachzuweisen.

Somit musste auch von Anwendung dieser Methode bei der Analyse der Berylle abgesehen werden.

Es blieb nun nur noch die Methode von H. Rose übrig, welcher kohlensaures Ammoniak zur Trennung beider Basen anwendet. Präliminarversuche lehrten aber auch hier, dass die Beryllerde zwar vollständig in diesem Ammoniaksalze auflöslich sei, die Alaunerde aber in einem grossen Ueberschusse desselben ebenfalls. Trotzdem wurde diese Methode bei Anwendung gewisser Cautelen als die beste, ja einzig anwendbare, erkannt. Da die Löslichkeitsgrade der Beryllerde und der Thonerde für das kohlensaure Ammoniak nicht allzu nahe bei einander liegen, so schien hier das Princip der Fractionirung anwendbar, um diese Methode doch noch mit Aussicht auf Erfolg benutzen zu können. Vielleicht gelingt es auf folgende Weise, das nicht so leicht verständliche Verfahren klar darzustellen.

Man wendet zunächst auf die durch Aetzammoniak gefällten und gehörig ausgesüssten Erden so viel Lösung von kohlensaurem Ammoniak an, dass man gewiss sein kann, alle Beryllerde werde gelöst; bemerkt sich aber ungefähr die Menge des angewendeten kohlensauren Ammoniaks. Es muss nun hier der Fall eintreten, dass neben der Beryllerde mehr oder weniger Alaunerde mit in Lösung übergegangen ist. Die ungelöst gebliebene Alaunerde ist aber sicher beryllerdefrei. Es kommt also darauf an, die geringeren Mengen Alaunerde, die mit der Beryllerde gelöst sind, zu entfernen.

Ist verhältnissmässig viel Alaunerde neben der Beryllerde in Lösung, so giebt sich diess schon dadurch zu erkennen, dass nach 6—12 stündigem Stehen die ammoniakalische Lösung sich trübt. Allein wenn auch diese Trübung nicht erfolgt, wird etwas Thonerde noch in Lösung sein.

Die Lösung wird nun durch Salzsäure angesäuert (erwärmt zur Entfernung aller Kohlensäure) und durch Aetzammoniak die also mit etwas Alaunerde verunreinigte Beryllerde gefällt. Diesen wohl ausgewaschenen Niederschlag behandelt man nun wieder wie oben mit kohlensaurem Ammoniak; der Kunstgriff zur Trennung beider ist aber hier nur der, dass man *etwas weniger kohlensaures Ammoniak verwendet, als man früher* (bei Abscheidung der Hauptmasse der Thonerde) *benutzt hatte.* Es wird nun selten der Fall eintreten, dass dabei keine Alaunerde ungelöst bleibt; wäre diess aber der Fall, so hätte man Anfangs gleich die zur vollständigen Trennung beider gerade nöthige Menge kohlensaures Ammoniak getroffen. Denn es ist nicht anzunehmen, dass bei der zweiten Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak wieder zu viel des letzteren genommen worden sei; wäre nämlich das zweite Mal wirklich so viel Salz angewendet worden, dass noch etwas Alaunerde mit gelöst würde, so müsste sich doch die Alaunerde ausgeschieden haben (d. h. nicht gelöst haben), welche in dem Plus der zuerst angewendeten Menge kohlensauren Ammoniaks aufgelöst war. Es steht also fest, dass, wenn bei der zweiten Behandlung mit wenigem kohlensauren Ammoniak sich keine Alaunerde ausscheidet, die Trennung das erste Mal gleich vollständig durch Zufall erzielt worden war.

Gewöhnlich wird und muss aber der andere Fall eintreten, dass nämlich ein Rückstand entsteht, und dass dieser alaunerdehaltig ist.

Allein hier kann es nun sehr leicht geschehen, dass das Ungelöste neben Alaunerde auch etwas Beryllerde enthält, zu deren Lösung das kohlensaure Ammoniak nicht ausreichte. Enthält dieses Ungelöste neben Thonerde wirklich noch Beryllerde, so war zu wenig kohlensaures Ammoniak angewendet worden; man weiss aber zugleich, dass die erhaltene Lösung in kohlensaurem Ammoniak nur Beryllerde und keine Thonerde mehr enthalten kann. Man hat es also nur noch mit dem im Ungelösten enthaltenen Gemenge von Thonerde und Beryllerde zu thun, oder wenn das Ungelöste reine Thonerde war, nur mit der

Lösung des kohlensauren Ammoniaks, in welcher möglicher Weise noch etwas Thonerde gelöst enthalten sein könnte.

Es ist also mit dem Gelösten oder dem Ungelösten dieselbe Methode nur noch ein Mal zu wiederholen; da nämlich die Grenzen der Löslichkeit der genannten Erden in kohlensaurem Ammoniak keineswegs so nahe an einander liegen, so reicht die dritte Anwendung kohlensauren Ammoniaks gewöhnlich zur vollständigen Trennung aus.

Es versteht sich von selbst, dass die bei der Controle erhaltenen Rückstände sorgfältig aufbewahrt werden müssen, um sie später zu den Hauptmassen der Thonerde oder Beryllerde geben und berechnen zu können.

Bei den nachstehenden Analysen ist stets dafür gesorgt worden, dass durch Chlor das Eisen als Oxyd in Lösung war und als solches gefällt wurde.

Die Trennung der *Thonerde vom Eisenoxyd* wurde durch Aetzkali bewerkstelligt. Das Aetzkali war chemisch rein aus schwefelsaurem Kali durch Behandlung mit Aetzbaryt und Eindampfen in silbernen Schalen dargestellt, es war also frei von Eisen und Kieselerde.

Kalk und *Magnesia*, befindlich im Filtrate des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags von Thonerde — Beryllerde — Eisenoxydhydrat, wurden durch oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron getrennt.

Aus der Kalilösung wurde die *Thonerde* als Hydrat durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure, Neutralisiren mit Ammoniak und Zugabe von Schwefelammonium erhalten, geglüht und als reine Thonerde gewogen.

Die *Beryllerde* kann man aus der kohlensauren Ammoniaklösung auf dieselbe Weise gewinnen und halte ich diese Art für die bequemste und am schnellsten ausführbare; denn die Beryllerde als kohlensaure Beryllerde durch Eindampfen der Lösung zur Trockniss darzustellen, aus derselben aber die Kohlensäure durch Glühen zu entfernen, erfordert sehr grossen Zeitaufwand und muss man zur vollständigen Vertreibung der Kohlensäure fast dieselben Hitzgrade anwenden, welche zur Aufschliessung des Minerals selbst nothwendig waren.

Der Rosenbacher Beryll

gehört seiner Beschaffenheit nach zu dem gemeinen Beryll; seine säulenförmigen Krystalle sind undurchsichtig, graulichweiss gefärbt, durch eingesprengtes Eisenoxyd braun geadert. Sein specifisches Gewicht wurde bestimmt bei einer Temperatur von 20° C. und es wurden jeder Wägung verschiedene Krystalle untergelegt. Die Zahlen, welche sich dafür ergaben, schwanken zwischen 2,67, 2,65, 2,63 und 2,68, im Mittel also

spec. Gew. = 2,65.

Die zuerst gefundenen Mengen der Kieselsäure erregten Verdacht in Bezug auf die Richtigkeit der angestellten Analysen. Aus sieben besonders dazu angestellten Untersuchungen ergaben sich für die Kieselsäure folgende Zahlen nach Procenten berechnet:

I.	II.	III.	IV.	V.
65,45 p. C.	64,98 p. C.	65,06 p. C.	65,44 p. C.	65,31 p. C.

VI.	VII.
65,34 p. C.	65,69 p. C.,

so dass wohl angenommen werden darf, der Rosenbacher Beryll enthalte im Mittel

Kieselsäure = 65,50 p. C.

Die Resultate der auf geschilderte Weise ausgeführten Analysen sind folgende:

Zu den zwei Analysen wurden verwendet: a = 1,642 b = 1,577 Grm.

	Gefunden.		Auf Proc. ber.		Mittel.	Sauerstoff.
Kieselsäure	= 1,073	1,036	65,34	65,69	65,51	34,9
Alaunerde	= 0,345	0,322	21,01	20,41	20,71	9,6
Beryllerde	= 0,186	0,183	11,32	11,60	11,46	7,3
Eisenoxyd	= 0,020	0,023	1,21	1,45	1,33	0,4
Kalk	= 0,004	0,003	0,26	0,20	0,23	0,06
Magnesia	= 0,001	0,001	0,12	0,11	0,12	0,04

Demnach verhält sich der Sauerstoff der Beryllerde zu dem der Thonerde nahe zu wie 1 : 1 : 4.

Diess führt zu der Formel:

$$Be_2O_3, 2SiO_3 + Al_2O_3, 2SiO_3.$$

Der Heubachthaler Beryll

erschien in kleinen, beinahe durchsichtigen, dunkelgrün gefärbten, sechsseitigen Säulchen, die in Glimmer eingestreut waren; er gehört also mehr oder weniger zu dem edlen Beryll. Zur specifischen Gewichtsbestimmung schienen nur zwei kleine, vollkommen reine Krystalle geeignet; sie ergaben bei + 20° C. das Gewicht von 2,63. Von einem Paar grösserer Krystalle, welche von dem anhängenden Glimmer nicht vollkommen gereinigt werden konnten, war das spec. Gew. = 2,69.

Die Durchsichtigkeit und grüne Farbe des Berylls veranlassten mich, den im *Compt. rend. Tom. XLV, p.* 881 von Lewy angegebenen Versuch zu wiederholen. Derselbe sagt daselbst: „Wenn Smaragden in einer Glasröhre erhitzt werden, so verlieren dieselben ihre Farbe" und baut hierauf seine Ansicht, dass „die Färbung derselben, durch organische Stoffe herbeigeführt werde." Bei der stärksten Glühhitze nun in einer schwer schmelzbaren Glasröhre blieb die grüne Farbe des Beryllkrystalls. Da ferner ein Zusammenschmelzen desselben mit der Glasröhre zu befürchten war, wurde derselbe im Platintiegel Stundenlang erhitzt. Nur die Kanten hatten sich entfärbt, das Innere des Krystalls war grün geblieben. Da aber beim spätern Pulverisiren das Pulver ebenfalls entfärbt war, so konnte die Entfärbung der Kanten nicht der Zersetzung organischer Stoffe beigemessen werden, wohl aber Folge einer Zerstörung und Zertrümmerung des krystallinischen Gefüges sein.

Interessant war es, beim Zerschlagen der Krystalle zu bemerken, dass auch die mit den vollkommensten Krystallflächen ausgestatteten Säulchen im Innern sehr viel Glimmer enthielten. Ehe sie der Analyse unterworfen werden konnten, musste desshalb jedes Stück und Stückchen unter der Lupe mit Hülfe des Messers vom anhängenden Glimmer befreit werden; dem Augenschein nach schien diess vollkommen zu gelingen.

Wegen Mangel an Material konnte nur eine Analyse ausgeführt werden mit 1,344 Grm.

Die gewonnene Kieselsäure wurde auf Titanoxyd untersucht, liess aber in der Phosphorsalzperle nichts davon bemerken; mit Soda gab sie ein farbloses Glas.

Die Zusammensetzung des Heubachthaler Berylls.

	Gefunden.	Auf Proc. berechnet.	Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	= 0,890	66,22	35,3	
Thonerde	= 0,220	16,36	7,8	
Beryllerde	= 0,172	12,79	8,1	(Beryllerde = BeO = 8,9).
Eisenoxyd	= 0,022	1,63	0,48	
Kalk	= 0,010	0,78	0,22	
Magnesia	= 0,011	0,83	0,33	

Hier verhält sich der Sauerstoff der Beryllerde zu dem der Thonerde und Kieselsäure = 8,1 : 7,8 : 35 oder 1 : 1 : 4, also ganz so wie bei dem Rosenbacher Beryll, führt also zu derselben Formel.

Dieselbe Formel lässt sich auch aus den neuerdings von Lewy (*Compt. rend. Tom. XLV, p.* 881) über die Smaragden angestellten Analysen ableiten. Er fand

Kieselsäure	= 67,9
Thonerde	= 17,9
Beryllerde	= 12,4
Magnesia	= 0,9

und auch hier verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Thonerde und Beryllerde = 4,2 : 1 : 1.

II.
Zirkon-Analyse.

Mehr oder weniger zerbrochene, völlig von Gangart freie gut ausgebildete Krystalle von braunem Zirkon aus Buncombe County, Nord-Carolina, welche H. Rose von Shepard erhalten hatte, sind von Dr. Ch. F. Chandler (Pogg. Ann. CII, 444) analysirt worden.

Die Krystalle sind rissig, leicht zerbrechlich und auf frischem Bruch oft rothe Stellen zeigend. Das spec. Gew. schwankte zwischen 4,543 und 4,607.

Die von Henneberg beschriebene Phosphorescenz (s. dies. Journ. XXXVIII, 508) vermochte der Verf. an diesen Krystallen nicht hervorzurufen, während sie sich schön zeigte an Zirkonen von Norwegen, Expailly und zwei unbekannten Fundorten. Die Phosphorescenz konnte bei vorsichtigem Erhitzen mehrmals wiederholt werden und war nicht mit einem Verlust der Farbe des Krystalls verbunden, hat also nichts gemein mit dem bekannten Erglühen der Zirkonerde.

Vier Krystalle zeigten einen Glühverlust von neutral-reagirendem Wasser und bekamen ein höheres spec. Gew.

2,013 Grm. von 4,555 spec. Gew. verloren 0,397 Grm. und hatten geglüht 4,572 spec. Gew.

1,000 Grm. von 4,578 spec. Gew. verloren 0,309 Grm. und hatten geglüht 4,661 spec. Gew.

0,918 Grm. von 4,594 spec. Gew. verloren 0,381 Grm. und hatten geglüht 4,631 spec. Gew.

0,734 Grm. von 4,607 spec. Gew. verloren 0,449 Grm. und hatten geglüht 4,650 spec. Gew.

Stark weiss geglüht wurden die Krystalle dunkel rothbraun, in schwacher Rothgluth farblos.

Mit 10 Th. eines Gemenges aus gleichen Aeq. von $\dot{K}\ddot{C}$ und $\dot{Na}\ddot{C}$ wurden 2,824 Grm. fein gepulvertes Mineral eine Stunde lang geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und der in Wasser unlösliche Rückstand mit Salzsäure digerirt, wobei er gelatinirte. Aus ihm liessen sich durch successive Behandlung mit Salzsäure, Flusssäure und Schwefelsäure, gewinnen, einschliesslich eines kleinen, nochmals mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen und eben so behandelten Rückstandes.

1,844	Grm.	Zirkonerde
0,019	„	Eisenoxyd
0,198	„	Kieselsäure.

Dieses giebt ein Verhältniss der Kieselsäure zu den beiden andern Bestandtheilen = 1 : 9,4. Dr. Gibbs, welcher dasselbe krystallinische durch Säuren gelatinirende Pulver früher untersuchte, fand dieses Verhältniss = 1 : 2,09 *und zog daraus die* Formel $\dot{Na}_2\dddot{Si} + \dot{Na}\dddot{Zr} + \dddot{Zr}\dddot{Si}$. Der

Unterschied zwischen diesen und den Versuchen des Verf. muss in den verschiedenen Mengen Alkalis liegen, welche beide beim Schmelzen anwandten, insofern Gibbs weniger nahm.

Die Analyse des Zirkons ergab im Ganzen die procentige Zusammensetzung

		Sauerstoff.
Zirkonerde	65,30	17,19
Eisenoxyd	0,67	0,20
Kieselsäure	33,70	17,49
Wasser	0,41	—

entsprechend der Formel $\dddot{Zr}\dddot{Si}$.

III.

Ueber das phosphorsaure Natron-Lithion.

Gegen die Mittheilung M. Mayer's über die Nichtexistenz des phosphorsauren Natron-Lithions (s. dies. Journ. LXIX, 14) erwiedert Rammelsberg (Pogg. Ann. CII, 441), dass dieses Salz dennoch existire, wenn es auch Mayer nicht erhalten hatte. Sehr kleine Mengen Kohlensäure enthielt allerdings der Niederschlag stets, aber der Verf. hat sie vernachlässigt, weil sich nicht entscheiden liess, wozu sie gehören. Trotz dessen hat der Verf. neue Versuche darüber angestellt, welche seine frühere Ansicht bestätigen.

Wenn einfach-phosphorsaures Lithion mit kohlensaurem Natron kalt vermischt wird, so besteht der krystallinische Niederschlag aus

$\ddot{C}$	0,78
$\dddot{\ddot{P}}$	61,37
$\dot{Li}$	32,52
$\dot{Na}$	1,48
$\dot{H}$	3,85

und die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure. Wird die Kohlensäure als $\dot{\mathrm{Li}}\ddot{\mathrm{C}}$ und das Natron als $\dot{\mathrm{Na}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ in Abzug gebracht, dann besteht der Rest entweder aus $(2\dot{\mathrm{Li}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 3.\dot{\mathrm{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}) + 2\frac{1}{2}\dot{\mathrm{H}}$ oder $(\dot{\mathrm{Li}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dot{\mathrm{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}) + \dot{\mathrm{H}}$, denn der Sauerstoffgehalt von $\dot{\mathrm{Li}} : \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} : \dot{\mathrm{H}}$ ist $= 2,6 : 5 : 0,5$.

Wenn eine Lösung von Chlorlithium, phosphorsaurem und etwas kohlensaurem Natron völlig zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen wurde, als das Waschwasser noch deutlich auf Phosphorsäure reagirte, so bestand der Niederschlag, in Proben von verschiedener Bereitungszeit, aus:

	a.	b.
$\ddot{\mathrm{C}}$	1,08	1,37
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	54,39	55,72
$\dot{\mathrm{Li}}$	23,25	26,89
$\dot{\mathrm{Na}}$	20,36	14,89
$\dot{\mathrm{H}}$	2,00	1,64
	101,08	100,51

Wenn die der Sättigungscapacität der Kohlensäure entsprechende Menge Sauerstoff von dem Sauerstoffgehalt der Basen abgezogen wird, so bleibt für den Rest das Verhältnis von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} : \dot{\mathrm{R}} = 5 : 3$, und zwar in $a = 3.\dot{\mathrm{Na}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 7\dot{\mathrm{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$; in $b = \dot{\mathrm{Na}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 4\dot{\mathrm{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$. Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass eine feste isomorphe Mischung, vielleicht aus $\dot{\mathrm{Na}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dot{\mathrm{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, mit variablen Mengen wasserhaltigen drittelphosphorsauren Lithions jene Niederschläge ausmache.

Die Analyse geschah folgendermaassen: in einem Geissler'schen Apparat zersetzte man die Substanz mit Salpetersäure, um die Kohlensäure zu ermitteln. Die Lösung wurde nach Neutralisirung mit Ammoniak und Zusatz von etwas Salmiak mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzt und die Phosphorsäure wie bekannt gefällt. Aus dem Filtrat vom Bleiniederschlag wurden nach dem Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure, die Sulfate von Natron und Lithion ausgezogen, eingedampft und gewogen und dann, nach der Bestimmung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums und Entfernung des Ueberschusses an letzterem mittelst

kohlensauren Ammoniaks, die Chlorüre von Lithium und Natrium mit Aether-Alkohol geschieden. Diese Trennungsmethode verwahrt der Verf. gegen Mayer's Einwürfe als gut; dagegen findet er des Letztern Verfahren, die Lithionphosphate durch Barytwasser zu zerlegen, nicht anwendbar, da stets Phosphorsäure in Lösung bleibe.

IV.
Analyse der Rückstände meteorischer Gewässer, welche durch verschiedene Bodenarten gingen.

Diese Rückstände, welche aus dem Wasser fünf verschiedener Bodenarten stammten, aufgesammelt mittelst des Fraas'schen Instruments, hat Dr. H. Zöller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 27) analysirt. Sie waren gesammelt während des April — October 1857. Das Wasser hatte je 1 Quadratfuss Erde von 6 Zoll Tiefe und folgender Bodenbeschaffenheit durchlaufen:

a) gedüngter Kalkboden mit Vegetation
b) roher Thonboden „ „
c) „ „ ohne „
d) gedüngter Thonboden „ „
e) „ „ mit „

} Die Düngung geschah mit 1 Pfd. Rindermist ohne Stroh.

Die gelbschwarzbraunen Rückstände enthielten ausser organischen Substanzen, Thon und Sand keine lösliche Thonerde- und Ammoniak-Verbindung, dagegen viel Salpetersäure, gebunden an Kalk oder Magnesia, ferner Kali, Natron, Eisenoxyd, Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor, auch in zwei Sorten Mangan. Quantitativ ermittelt wurden nur die in nachstehender Tabelle verzeichneten Stoffe und zwar folgendermassen:

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde zuerst im bedeckten Platintiegel bei schwacher Hitze, dann in der Muffel eingeäschert. Ein Theil der Asche, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, diente zur Chlor- und Schwefelsäurebestimmung, der andere mit Salzsäure behandelte,

zur Ermittelung der übrigen Bestandtheile. Nach Abscheidung nämlich der Kieselsäure auf gewöhnliche Art, wurde diese mittelst sehr verdünnter Natronlauge von dem anwesenden Thon und Sand ausgezogen und durch Gewichtsdifferenz bestimmt. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und diess nochmals wiederholt, um jedem Kalkverlust vorzubeugen, dann der Ammoniakniederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und Essigsäure übersättigt und aus dem Filtrat von $\dddot{\overline{Fe}}\overset{\therefore}{\ddot{P}}$ (noch Kalk und Phosphorsäure enthaltend) Kalk und Magnesia wie üblich entfernt. Wo sich kein $\dddot{\overline{Fe}}\overset{\therefore}{\ddot{P}}$ ausschied, wurde der Ammoniakniederschlag aus der essigsauren Lösung als Eisenoxyd in Rechnung gestellt. Das Filtrat vom Ammoniakniederschlag behandelte man in zwei Theilen, davon der kleinere zur Ermittelung des Kalks und der Magnesia diente, der grössere zur Trennung der Alkalien. Letzteres geschah, indem man die Lösung mit Oxalsäure, Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak versetzte, das Filtrat eindampfte, glühte und nach der Lösung mit Bleizucker die Phosphorsäure entfernte. Die anderweitige Behandlung geschah wie bekannt.

Es enthielten:	a.	b.	c.	d.	e.
durch den Boden gegangene C. C. Wasser	9845	18575	18148	19790	12302
an festen Bestandtheilen bei 100°	4,651	4,73	5,291	6,04	3,686
Asche davon in Grm.	3,127	3,283	3,545	4,245	2,610
Zusammensetzung der Asche					
$\dot{K}$	0,064	0,044	0,037	0,108	0,047
$\dot{Na}$	0,070	0,104	0,135	0,470	0,074
$\dot{Ca}$	1,436	1,070	1,285	1,354	1,136
$\dot{Mg}$	0,203	0,165	0,024	0,058	0,063
$\dddot{\overline{Fe}}$	0,013	0,119	0,150	0,114	0,053
Cl	0,566	0 117	0,379	0,781	0,434
$\overset{\therefore}{\ddot{P}}$	0,022		Spuren.		
$\dddot{S}$	0,172	0,504	0,515	0,580	0,412
$\dddot{Si}$	0,103	0,210	0,317	0,188	0,115
Thon und Sand	0,089	0,074	0,112	0,045	0,047
Summe	2,738	2,467	2,954	3,698	2,381
ab das dem Cl entspr. At. O	0,127	0,040	0,085	0,176	0,095
Rest	2,611	2,427	2,869	3,522	2,286
Glühverlust u. C	2,040	2,303	2,422	2,518	1,400
Summe	4,651	4,730	5,291	6,040	3,686

Die wichtigste Schlussfolgerung, welche der Verf. aus seiner Untersuchung zieht, ist die von v. Liebig (s. dies. Journ. LXXIII, 351) aufgestellte These: dass die Culturpflanzen ihre Nahrung nicht in Gestalt einer Lösung zugeführt bekommen.

V.

Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und Ammoniaksalze.

Auf ähnliche Art, wie es von Liebig unternommen ist (s. dies. Journ. LXXIII, 351.) haben W. Henneberg und F. Stohmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 152.) die Absorption der Ackererde für Ammoniak und Ammoniaksalze zu erforschen gesucht. Statt aber eine titrirte Lösung des zu prüfenden Salzes durch einen bestimmten Raumtheil Erde fliessen zu lassen, schüttelten die Verf. die Salzlösung mit einem bestimmten Gewicht der Ackererde, um möglichst innige Berührung herzustellen, und nahmen dabei besondere Rücksicht auf das grössere oder geringere Volum der mit einer gleichen Gewichtsmenge Erde zu behandelnden Lösung und auf deren Concentrationsgrad. Denn nur so sind überhaupt von verschiedenen Beobachtern vergleichbare Zahlen über Absorptionsversuche zu erhalten.

Das Ammoniak bestimmten die Verf. durch Abdestilliren und Auffangen in titrirter Schwefelsäure.

In Bezug auf die Einzelheiten der Versuche weisen wir auf das Original hin; die allgemeinen Resultate, welche die Verf. erhielten, lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

1) Aus concentrirten Lösungen absorbirt Ackererde eine *absolut* grössere Menge Ammoniak, aber sie erschöpft verdünntere *relativ* mehr.

2) Die Zeitdauer der Berührung ist ganz unwesentlich;

die Erde hat in 168 Stunden nicht mehr Ammoniak aufgenommen, als in den ersten 4 Stunden.

3) Die Aufnahme von Kalk aus der Flüssigkeit ist ein einfaches Phänomen der Lösung des kohlensauren Kalks; denn nach 168 Stunden enthält die Lösung eben so viel Kalk als nach 24 Stunden. Nur die Lösung des phosphorsauren Ammoniaks enthält keine Spur Kalk und giebt ausser Ammoniak auch Phosphorsäure an den Boden ab.

4) Der Widerstand, den die Erde dem Verlust an einmal absorbirten Ammoniak entgegenstellt, ist intensiver als die Kraft, mit der sie dasselbe absorbirt.

5) Die Absorptionserscheinungen der Ackererde lassen sich nicht in allen Fällen durch chemische Zersetzungen nach den Regeln der Verwandtschaft erklären.

6) Bei flüssigen Dungmitteln ist die Concentration der Lösung von Wichtigkeit für das Eindringen derselben in die Tiefe, weil Ackererde gegen stärkerere Lösungen ein stärkeres Absorptionsvermögen zeigt.

Der Boden, mit welchem die Verf. ihre Experimente anstellten, war ein Gemenge von einem magern Kalkboden mit sehr feinem Sand und etwas Thon aus dem Garten. Die angewendeten Absorptionsflüssigkeiten waren Aetzammoniak und Lösungen von Salmiak, schwefelsaurem, salpetersaurem und phosphorsaurem Ammoniak $(\dot{N}H_4)_2\dot{H}\dddot{P}$. Sie liefen klar und hell durch die Erde, nur die des Aetzammoniaks war dunkel und trübe, klärte sich aber beim Stehen.

VI.
Ueber die Natur des Ozons.

Die Entstehungsweisen und eigenthümlichen Wirkungen, welche man allmählich am activen Sauerstoff kennen gelernt hat, haben R. Clausius zu der Ansicht geführt, dass das Ozon aus den in seine Atome gespaltenen gewöhnlichen Sauerstoffmolekülen bestehe (Pogg. Ann. CXI,

644), gleichwie von einem andern Gesichtspunkt aus der Verf. für die einfachen Gase überhaupt die Annahme aufgestellt hatte (Ibid. C, 353.), dass ein Molekül derselben aus einer Verbindung mehrer Atome bestehe. Wie mit dieser Ansicht die am activen Sauerstoff beobachteten Thatsachen übereinstimmen, erörtert der Verf. auf folgende Weise.

1) *Die Entstehung des Ozons.*

a) Durch Funken sowohl positiver als negativer Elektricität. Diese Bildungsart lässt sich durch die abstossende Kraft erklären, vermittelst deren die mit gleichnamiger Elektricität geladenen Atome des Sauerstoffmoleküls auseinander getrieben werden.

b) Durch Elektrolyse. Im Ausscheidungsmoment aus dem Elektrolyt sind die Sauerstoffatome vereinzelt und einige davon bleiben es auch, die anderen dagegen verbinden sich unter einander wieder gleich an der Elektrode. Daher das Gas ein Gemenge von viel Sauerstoff mit wenig Ozon.

c) Durch Berührung mit feuchtem Phosphor. Indem der Phosphor sich oxydirt, muss er Sauerstoffmoleküle spalten und von den so frei gewordenen Atomen mögen einige sich nicht mit dem Phosphor verbinden, sondern durch die Wärmebewegung aus seiner Anziehungssphäre entfernt und somit einzeln bleiben. Diess kann nach dem Verf. darin seinen Grund haben, dass vielleicht von den Atomen eines Sauerstoffsmolekül das eine positiv, das andere negativ ist; letzteres verbindet sich natürlich vorzugsweise mit dem Phosphor und das positive Atom entfernt sich als Ozon, mag aber späterhin durch andere Gasmoleküle oder die Gefässwände seines positiven Zustands beraubt, wieder in die Anziehungssphäre des Phosphors gekommen, sich auch mit ihm verbinden.

Dass die freien Atome sich nicht sogleich wieder zu Molekülen vereinigen, lässt sich dadurch erklären, dass sie unelektrisch oder gleichnamig elektrisch sind. Es giebt aber ein Mittel, sie sogleich wieder zu vereinigen, nämlich hohe Temperatur, und vielleicht auch wirken elektrische

Funken ebenso, wenigstens kann eine bestimmte Menge Sauerstoff durch diese nur zum Theil ozonisirt werden, weil wahrscheinlich jede neue Entladung einen Theil der Atome wieder vereinigt.

2) *Wirkungen des Ozons.*

a) Die stark oxydirende Wirkung ist leicht erklärlich, da die Atome aus ihrer Verbindung im Molekül nicht erst frei gemacht zu werden brauchen, um sich mit einen andern Stoff zu vereinigen. Der Verf. vergleicht das Ozon mit dem Sauerstoff im *status nascens*, welchem letztern er noch kräftigere Wirkungen zuschreibt, weil er elektronegativ ausgeschieden schon den richtigen elektrischen Zustand für die neue Verbindung besitzt, in welcher er ebenfalls negativ sein muss.

[Da nach dem Verf. Sauerstoff nur im Zustande des Ozons Verbindungen eingehen kann, und der im *status nascens* ausgeschiedene Sauerstoff ebenfalls Ozon ist, so würde die vom Verf. gewählte verschiedene Bezeichnungsweise von der einen Art des Ozon — dem Sauerstoff im *status nascens* — stets eine gewisse Beschaffenheit prädiziren, nämlich den elektronegativen Zustand, und eine bestimmte Art der Entstehung, gegenüber den andern beiden Bildungsarten mittelst Phosphor oder elektrischer Funken.]

b) Die galvanisch polarisirende Wirkung des Ozons ist auf die stark oxydirende zurückzuführen, indem der active Sauerstoff, der auf der einen Platinplatte haftet, mit dem Wasserstoff auf der andern Platinplatte sich vereinigt. Daher wird eine Platinplatte in gewöhnlichem Sauerstoff nicht polarisirt, aber in Wasserstoffgas, weil dieses zu 2 Atomen in 1 Molekül vereinigt, in diesem Zustande verbindungsfähig ist, wenn es mit 1 Atom activem Sauerstoff zusammentrifft.

c) Die desoxydirende Wirkung des Ozons auf gewisse Oxyde (Silberoxyd etc.) und Superoxyde unter Vernichtung des Ozons erklärt der Verf. durch das Bestreben des Ozons, mit noch 1 Atom Sauerstoff zu 1 Molekül sich zu verbinden. Dieses 1 Atom entzieht das Ozon den genannten Oxyden *und damit wird* gewöhnlicher Sauerstoff herge-

stellt. Diess gilt nicht nur für das Ozon, sondern auch für das aus dem Wasserstoffsuperoxyd frei werdende Sauerstoffgas. Dass nicht lieber die einzelnen Ozonatome unter einander sich vereinigen, kann von mancherlei Ursachen herrühren, namentlich vom Aggregatzustand. In einem starren Oxyde sind höchst wahrscheinlich die Sauerstoffatome nicht in der zur Verbindung nothwendigen gegenseitigen Berührung und in unveränderlicher Lage, dagegen ist die Beweglichkeit auf Seiten des gasigen und flüssigen jener Wirkung förderlich. Ferner ist der elektrische Zustand der Sauerstoffatome im Oxyd einander gleich, während der im Ozon möglicherweise diesem entgegengesetzt ist. [Der Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd und analogen Verbindungen dürfte wohl mit dem in den andern durch ihn reductionsfähigen Oxyden gleichen elektrischen Zustand haben, obwohl der Verf. ihn möglicherweise anders annehmbar sich vorstellt.]

Obwohl die Angaben Andrews' und Faits' über das spec. Gew. des Ozons in Widerspruch mit obiger Hypothese stehen, so hat doch der Verf. denselben kein so hohes Gewicht beigelegt, weil die genaue Bestimmung des spec. Gew. mit zu grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hat.

[So vortrefflich die im Vorstehenden zergliederten Erscheinungen mit der Hypothese des Verf. in Einklang stehen, so scheint doch eine Thatsache nicht wohl zu erklären, die Bildung des Baryumsuperoxyds nämlich. Dieses entsteht bekanntlich durch Behandlung von Baryterde mit Sauerstoff in der Rothgluth. Da im genannten Superoxyd ohne Zweifel das 1 Aeq. Sauerstoff im Zustand des Ozons vorhanden ist, so müsste in diesem Fall der Entstehung der Sauerstoff bei einer Temperatur sich in seine Atome spalten, die sonst gerade hinreichend ist, um Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zu verwandeln.]

VII.
Ueber die löslichen basischen Salze der Sesquioxyde.

Die Resultate, welche J. M. Ordway bei Untersuchung einer Anzahl dieser Salze erhalten hat (Sillim. Am. Journ. (2) XXVI, No. 77. p. 197.), sind folgende.

Im Allgemeinen sind sie gummiartig, unkrystallisirbar, glänzend und durchsichtig, wenn man sie durch freiwillige Verdunstung erhielt. Man kann sie auf mehrfache Art darstellen, durch directe Vereinigung der Oxydhydrate mit der Säure, durch doppelte Zersetzung, durch theilweise Sättigung der Säure eines neutralen Salzes mit einer stärkern Base, durch Höheroxydation des Oxyduls eines neutralen Salzes zum Oxyd, durch Entfernung eines Theils der Säure mittelst mässiger Wärme.

Eisenoxydsalze. Bekanntlich existirt das Eisenoxyd in zwei Zuständen, in deren einem es sich leicht in Säuren löst und die Salze mit der grössten Menge Basis liefert, während es in dem andern nur schwer löslich ist. Im erstern — dem activen — Zustand erhält man es in der Regel, wenn es durch ein Alkali kalt gefällt und gewaschen wird, im zweiten — dem passiven — auf verschiedene Art, z. B. wenn sich ein Eisenoxydulsalz höher an der Luft oxydirt oder die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit viel Wasser gekocht wird.

Wird krystallisirtes salpetersaures Eisenoxyd mit der 400fachen Menge Wassers gekocht, so scheiden sich $\frac{4}{5}$ des Oxyds aus und in der Lösung ist alle Säure nebst dem $\frac{1}{5}$ des Oxyds. Der hellbraune Niederschlag ist eben so wenig filtrirbar, als der, welcher bei der Bereitung des Eisennitrats aus Eisen und Salpetersäure auf gewöhnliche Art sich bildet. Dagegen erhält man leicht eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, wenn 13 Th. Eisendrehspäne in 109 Th. Scheidewasser von 32° B. gelöst werden. — Durch directe Verbindung kann man 8 Aeq. $\dddot{\bar{Fe}}$ in 1 Aeq. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ *lösen. Durch* Neutralisation bildet sich ein we-

niger basisches Salz und durch directe Oxydation entsteht nur ein zweibasisches.

Wenn 1 Th. $\dddot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}_2 + 3\dot{\mathrm{H}}$ in der 84fachen Menge Wassers gekocht wird, scheidet sich ein leicht sich absetzender Niederschlag aus und die Flüssigkeit enthält 57 p. C. des Oxyds und 93,5 p. C. der Säure. Aus dieser kann durch Kochen mit Glaubersalz wieder ein Niederschlag erhalten werden, welcher sich jedoch in der Kälte allmählich wieder löst.

Reines essigsaures Eisenoxyd ist selbst in sehr verdünnter kochender Lösung beständig, eben so das aus dem Sulfat durch doppelte Zersetzung bereitete, so lange es frisch ist; nach einiger Zeit aber zersetzt es sich beim Kochen vollständig und selbst in der Kälte durch Zusatz von Glaubersalz zum grössten Theil. Essigsaures Eisenoxydul oxydirt sich an der Luft schnell höher und giebt viel Eisenoxyd abgeschieden. — Bekanntlich entsteht durch Lösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure zuerst $\dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{A}}$, dann später $\dddot{\mathrm{Fe}}_2\bar{\mathrm{A}}$, aber mehr Oxyd nimmt die Säure nicht auf. Da das Nitrat viel basischer zu erhalten und stabiler ist, so dürfte dieses als Gegengift den Vorzug vor dem essigsauren verdienen.

Das schwefligsaure Salz kann nur wie das Sulfat $1\frac{1}{2}$fach basisch erhalten werden.

Weinsäure nimmt auf 3 Atome Säure 2 Atome Oxyd auf, aber zweifach weinsaures Kali löst auch 2 Atome Oxyd.

Weinsaures Eisenoxyd kann sechsfach basisch leicht dargestellt werden.

Eisenchlorid, zu 1 p. C. FeCl_3 in einer Lösung, zersetzt sich beim Kochen und der gelbe Niederschlag enthält $\frac{5}{6}$ des Eisens und $\frac{1}{7}$ der Säure. Durch Digestion von reinem Eisenoxydhydrate kann mit der Zeit eine Verbindung von $\mathrm{FeCl}_3 + \dddot{\mathrm{Fe}}_{23}$ erhalten werden, die völlig durchsichtig und sehr intensiv gefärbt ist, durch die meisten Salzlösungen all ihr Eisen verliert und Verdünnung oder Kochen bis zu einer gewissen Grenze verträgt. Von selbst eingetrocknet, löst sie sich nicht wieder in Wasser, wäh-

rend das zehnfach basische Chlorid seine Löslichkeit behält.

Eisenchlorid in 300facher Verdünnung verliert gekocht die Hälfte seiner Basis.

Bromwasserstoff löst mindestens 5 Aeq. Eisenoxyd und Jodwasserstoff nach langer Digestion ebenfalls.

Chromoxydsalze. Das bläuliche Chromoxydhydrat, welches mittelst kohlensauren Ammoniaks in der Hitze gefällt ist, löst sich schwer in schwachen Säuren, dagegen das durch Ammoniak in der Kälte gefällte grüne Oxyd leicht.

Krystallisirtes salpetersaures Chromoxyd, welches in der Dampfbadhitze 39 p. C. an Gewicht verloren hat, hinterlässt eine dunkelgrüne zähe Masse, die sich leicht in Wasser löst und ungefähr aus $\overline{Cr}\dddot{N}_2 + 12\dot{H}$ besteht. Bei längerem Erhitzen geht mehr Säure und Wasser fort und der schwammige Rückstand löst sich ebenfalls leicht in Wasser, aber mit dunkelbrauner Farbe, da chromsaures Chromoxyd entstanden ist. — Das Nitrat löst bis 8 Aeq. Oxydhydrat auf, aber durch Neutralisation können nur $\frac{2}{3}$ der Säure weggenommen werden, wenn nicht Trübung entstehen soll.

Chromchlorid kann durch directe Vereinigung sechszehnbasisch $\overline{Cr}Cl_3 + 16\dddot{\overline{Cr}}$, durch partielle Sättigung der Säure mit Ammoniak nur 5basisch $\overline{Cr}Cl_3 + 5\dddot{\overline{Cr}}$ erhalten werden.

Das Jodid und Bromid gewinnt man direct leicht dreibasisch, ebenso das Acetat, aber das ameisensaure Salz nur zweibasisch.

Thonerdesalze. Die durch Ammoniak niedergeschlagene oder aus einer gesättigten alkalischen Lösung abgesetzte Thonerde ist unlöslich in schwachen Säuren, die durch kohlensaures Ammoniak oder Schwefelnatrium gefällte leicht löslich.

Schwefelsaure Thonerde lässt sich auf keine Weise mehr als zweibasisch in Lösung darstellen.

Die salpetersaure und essigsaure Thonerde, so wie das Chlorid und Bromid können sechsbasisch durch directe

Vereinigung erhalten werden und dazu ist fast Kochhitze erforderlich. Die leicht opalisirenden Lösungen vertragen Verdünnung und Kochen, auch Zusatz von salpetersauren Salzen und Chloriden, aber nicht von Sulfaten. — Vermittelst theilweiser Absättigung können das Nitrat und Chlorid fast sechsbasisch gemacht werden. — Durch langsames Verdampfen des neutralen Chlorids zur Trockne entsteht ein zweibasischer in Wasser löslicher Rückstand. — Krystalle des Nitrats verlieren in 36stündiger Dampfbadhitze 50 p. C. und der lösliche Rückstand besteht aus $\overline{A}l_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_3 + 3\dot{H}$.

Essigsaurer Thonerde kann durch Ammoniak nur die Hälfte der Säure entzogen werden, ohne Fällung zu veranlassen, verliert aber beim Trocknen fast alle Säure. Das neutrale Salz verträgt nur Kochen, wenn kein Sulfat anwesend ist. Statt des in der Färberei üblichen basischen Acetats empfiehlt der Verf. das dreibasische Chlorid, durch directe Vereinigung bereitet, da die gummiartige trockne Masse leicht in Wasser löslich ist.

Ceroxydsalze. Die angeblich mit reinen Verbindungen angestellten Versuche gaben folgendes Resultat. Das gelbe basische Sulfat löst sich nur in viel Schwefelsäure und die Lösung giebt mit Soda einen lilafarbigen Niederschlag. Dieser, mit Salzsäure oder mit Salpetersäure digerirt gab ein dreibasisches Chlorid oder Nitrat und das letztere kann durch Digestion mit kohlensaurem Baryt noch basischer gemacht werden, so dass $\frac{5}{6}$ der Säure entzogen sind.

Beryllerdeverbindungen. Aus der unvollkommen gereinigten Erde liess sich ein gut krystallisirtes reines Sulfat darstellen und aus diesem durch doppelte Zersetzung ein Nitrat, dessen zufliessliche Krystalle ungefähr der Formel $\overline{B}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_3 + 9\dot{H}$ entsprechen. Es schmilzt bei 60° C. und erstarrt bei 33,9°, wobei sich das Thermometer wieder auf 58,3° erhebt. 10 Grm. davon hinterliessen in 20stündiger Dampfbadhitze 6 Grm. einer durchsichtigen dicken völlig in Wasser löslichen Masse von der Zusammensetzung $\overline{B}e_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_3 + 9\dot{H}$, dieses basische Salz bleibt auch in Lösung, wenn das neutrale mit kohlensaurem Baryt in der Kälte

digerirt wird, in der Wärme fällt alle Beryllerde als ein sehr basisches Salz. Durch partielle Absättigung mit Ammoniak kann ein lösliches dreibasisches Nitrat erhalten werden, aber durch directe Vereinigung der Säure mit der Base nicht ganz.

Das Sulfat lässt sich dreibasisch machen, verträgt aber keine Verdünnung.

Chlorid, Bromid und Jodid können nicht ganz dreibasisch gewonnen werden und auch das Fluorid nimmt einigen Ueberschuss an Base auf.

Das ameisensaure Salz wird kaum dreibasisch, das essigsaure bis sechsfachbasisch und trocknet zu durchsichtigen Blättern ein, das dreibasisch essigsaure ist sehr deliquescent.

Auf Grund dieser Thatsachen nimmt der Verf. für die Beryllerde die Formel $\dddot{\mathrm{B}}\mathrm{e}$ in Anspruch, da dieselben nicht mit dem sonstigen Verhalten der einatomigen Basen übereinstimmen. Jedoch ist es eine stärkere Base als Thonerde und letztere spielt in Verbindungen beider, wie im Chrysoberyll, die Rolle der Säure.

Thonerdesalze. Auch die Thonerde betrachtet der Verf. als eine Base mit drei Atomen Sauerstoff, weil sie durch Glühen in den passiven Zustand übergeht und weil ihr Sulfat durch Ammoniak ein lösliches basisches Salz liefert.

Uranoxydsalze. Durch Fällung und Substitution (durch kalte Digestion mit kohlensaurem Baryt) kann man aus dem schwefelsauren Uranoxyd $\frac{1}{3}$ der Säure wegnehmen und durch doppelte Zersetzung dieses basischen Salzes mit einem Barytsalz lassen sich dreibasische essigsaure, salpetersaure und salzsaure Salze gewinnen. Das dreibasische Sulfat verträgt Kochen und Eindampfen zur Trockne, ohne unlöslich zu werden. Durch theilweise Absättigung des $\dddot{\mathrm{U}}\dddot{\mathrm{S}}$ mit Ammoniak kann die Hälfte der Säure entfernt werden, aber die Lösung wird mit der Zeit milchig und giebt einen weisslichen Bodensatz. Das Hydrochlorat $\dddot{\mathrm{U}}\mathrm{HCl}$ verhält sich eben so, aber das Nitrat kann basischer gemacht werden.

VIII.

Reduction des Iridiumchlorids in niedere Chlorstufen.

Auf Anlass der Notiz von **Wöhler** und **Mucklé** (S. dies. Journ. LXXIII, 318.) theilt C. **Claus** mehrere Notizen über das Verhalten einiger Salze der Platinmetalle gegen gewisse Reagentien mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 129).

Die sicherste Trennung des Platins vom Iridium beruht bekanntlich auf der leichten Reducirbarkeit des Iridchlorids, $JrCl_2$, in das Sesquichlorür $\text{Ɉ}rCl_3$, welche sowohl durch Licht oder Wärme, als auch durch die sonst bekannten leicht reducirenden chemischen Stoffe, und unter diesen sogar durch die fixen Alkalien bewirkt werden kann, insofern diese auf einen Theil des gebundenen Chlors wie auf freies einwirken und damit unterchlorigsaures Salz und Chlormetall erzeugen.

Diese Reducirbarkeit besitzen in noch höherem Grade das Palladium und Rhodium, obwohl von letzterem bis jetzt nur die sehr constante rothe Verbindung des Sesquichlorür bekannt ist. Aber die sonstige Aehnlichkeit des Rhodiums mit dem Iridium macht es sehr wahrscheinlich, dass auch ein Chlorid $RhCl_2$ existire, welches jedoch wegen zu leichter Reducirbarkeit von sehr ephemerer Existenz ist. Die grüne Lösung, welche entsteht, wenn das durch Kali und Chlor höher oxydirte Sesquioxydul mit Salzsäure übergossen wird, ist wahrscheinlich dieses Chlorid $RhCl_2$, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Chlorentwickelung wieder in das rothe Sesquichlorür übergeht.

Wenn Iridiumsalmiak mit concentrirter Cyankaliumlösung übergossen wird, so ist nach 24 Stunden alles Irid in das grüne krystallinische Kalium-Irid-Sesquichlorür verwandelt. Behandelt man ebenso Platinsalmiak, so tritt auch bei ihm Reduction ein, aber die Krystalle des $KCy + PtCy + 3\dot{H}$ bilden sich erst später. Aehnlich aber unter complicirte-

ren Erscheinungen bewirkt auch Schwefelcyankalium die Reduction.

Die Trennung des Platins vom Iridium mittelst schwefliger Säure, welche der Verf. schon früher in Vorschlag gebracht, ist wohl die bequemste, sicherste und wohlfeilste. Hierbei ist auf gewisse Erscheinungen das Augenmerk zu lenken, die bisher ganz übersehen sind.

Bekanntlich wird die mit schwefliger Säure behandelte Platinchloridlösung zuerst braunroth (durch Platinchlorür) und dann farblos, wenn sich schwefligsaures Platinoxydul gebildet hat. Diese farblose Lösung giebt mit Ammoniak kein grünes Magnus'sches Salz, wie in Liebig-Poggendorff's Handwörterbuch VI, 561 angegeben ist, während die braunrothe es liefert, aber stets verunreinigt mit andern Producten und diese sind Anlass zu dem ersten Missverständniss Gros' gewesen in Bezug auf die Bildung seiner Platinbase. Wird nämlich ein auf die eben genannte Art gewonnenes Magnus'sches Salz mit Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein graues platinhaltiges Product aus, welches Gros fälschlich für Platin hielt, welches aber schon ursprünglich im Magnus'schen Salz vorhanden war. Zur Erlangung eines reinen Products empfiehlt der Verf., die braunrothe Platinchlorürlösung zuerst mit Salmiak zu sättigen und die gewonnenen Krystalle des $PtCl + NH_4Cl$ noch einmal aus Salmiak umzukrystallisiren. Wenn dann ihre Lösung mit Salzsäure gekocht und mit Ammoniak übersättigt wird, scheidet sich ein reines grünes Magnus'sches Salz aus, welches beim Behandeln mit Salpetersäure kein Platin hinterlässt. Aus der Mutterlauge des grünen Salzes erhält man beim Verdunsten das Chlorid der ersten Base Reiset's in langen schönen Prismen.

Wenn Iridchlorid mit schwefliger Säure behandelt wird, so geht die Reduction meistens über das grüne Sesquichlorür etwas hinaus und die gelbrothe Lösung enthält Chlorür neben schwefligsaurem Oxydul und wenn Ammoniak oder Kali anwesend sind, so scheidet sich das mennigerothe Doppelsalz $(2KCl + JrCl) + (2\dot{K}\ddot{S} + \dot{J}r\ddot{S}_2) + 12\dot{H}$

aus, welchem der Verf. früher (s. dies. Journ. XLII, 356) die unwahrscheinliche Formel $(2\dot{K}\ddot{S} + 2KCl) + \dot{J}r_2S_2O_4Cl + 12\dot{H}$ ertheilt hatte. In diesem Doppelsalz befindet sich die zur Zeit isolirt noch nicht bekannte niedrigste Chlorstufe JrCl, welche ihren Doppelsalzen die rothe Farbe mittheilt. Wird das Doppelsalz mit einer Lösung von $\dot{K}\bar{S}_2$ längere Zeit erhitzt, so scheidet sich ein schwerlösliches farbloses Salz $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{J}r\ddot{S}_2 + 5\dot{H}$ aus, welches ganz analog in seiner Zusammensetzung dem bekannten Osmiumoxydulsalz ist (s. dies. Journ. XLII, 361).

Alle drei Doppelsalze des schwefligsauren Kalis mit den Sulfiten des Platin- Irid- und Osmiumoxyduls verlieren bei Zusatz von Salzsäure nur diejenige Menge schwefliger Säure, welche an das Alkali gebunden ist.

Dass das schwerlösliche weisse Salz, welches durch Behandlung des Kalium-Rhodiumsesquichlorür mit schwefliger Säure entsteht, ebenfalls so wie die zuletzt erwähnten Doppelsalze zusammengesetzt sei, ist wahrscheinlich aber noch nicht durch die Analyse dargethan. Es spricht aber dafür die Entwicklung von schwefliger Säure beim schwachen Erhitzen oder bei Zusatz von Salzsäure und die Ausscheidung eines weissen Hydrats bei Zusatz von Aetzkali. Dieses ist höchst wahrscheinlich das Oxydul und so würde sich auch für das Rhodium dieselbe stöchiometrische Reihe wie beim Iridium herausstellen: $\dot{R}$, $\dot{\bar{R}}$ und RCl_2.

Das Osmium parallelisirt der Verf. mit dem Ruthenium, wofür die Belege theils in der gleichen Färbung der durch schweflige Säure reducirten Osmiumsäure mit dem reducirten Rutheniumsesquichlorür gefunden werden, theils in der Flüchtigkeit der freilich nur gemuthmassten Rutheniumsäure, theils in der leichten Verdampfung bei sehr hoher Temperatur.

Zur Trennung des Iridium- vom Platinsalmiak empfiehlt der Verf. im Kleinen die Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser in mässiger Menge, namentlich wenn das Iridiumsalz vorwaltet. Im Grossen bei Darstellung aus dem Erz, geschieht die Reduction des Iridchlorids am einfachsten durch Abdampfen zur Trockne und schwaches

Erhitzen. Die wieder in Wasser gelöste Masse giebt nach Zusatz von Salmiak keine rothe, sondern eine hellgelbe Fällung und ganz besonders rein fällt der Platinsalmiak aus, wenn die Lösung vor dem Zusatz des Salmiaks erst ein paar Tage im Sonnenlicht gestanden hatte. Am zweckmässigsten ist sicherlich die Methode der Reduction mittelst schwefliger Säure, da sie das Iridiumsalz nachher in einem Zustande liefert, in welchem durch blosses Glühen reines Metall resultirt.

IX.
Sodabereitung aus Glaubersalz und Eisenoxyd.

Ueber diesen schon von Alban am Ende des vorigen Jahrhunderts ausgeführten und nach E. Kopp in einer Fabrik bei Manchester neuerdings mit einigen Abänderungen eingeführten Process der Sodabereitung hat A. Stromeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 333) eine Anzahl Versuche im Kleinen angestellt, welche zwar die schon im Voraus unwahrscheinliche Erklärungsweise der chemischen Zersetzung Kopp's nicht bestätigen, aber in der That die erheblichen Vorzüge dieses Verfahrens vor dem Leblanc-schen darthun.

Nach Kopp sollen sich 3 Atome $\dot{Na}\dddot{S}$ und 2 Atome $\dddot{\bar{Fe}}$, mit der nöthigen Kohle gemengt, unter Entweichen alles Sauerstoffs in Verbindung mit der Kohle in das Schwefelmetall $Fe_4Na_3S_3$ verwandeln, welches an feuchter Luft 2 Atome Sauerstoff und Kohlensäure aufnimmt, $2\dot{Na}\ddot{C}$ bildet und beim Auslaugen Fe_4NaS_3 hinterlässt, letzterem kann Kohlensäure noch höchstens die Hälfte des Natriums entziehen und der Rückstand giebt beim Rösten schweflige Säure, Eisenoxyd und schwefelsaures Natron.

Nach dem Verf. dagegen ist der Process dieser: $3\dot{Na}\dddot{S}$ und $\dddot{\bar{Fe}} = 2\dot{Na}$ und $\acute{Na}\acute{Fe}_2$ und 13 Atome Sauerstoff gehen in Verbindung mit Kohle weg. Die Verbindung

$\dot{\text{Na}}\dot{\text{Fe}}_2$ ist messinggelb, geschmolzen und zerfällt mit Wasser zum grössten Theil, indem sich Schwefelnatrium löst, eine wechselnde Menge desselben aber beim Schwefeleisen zurückbleibt. Daraus folgt also, dass nicht mehr Kohle als zur Bindung von 13 Atomen Sauerstoff zuzusetzen sei und ferner nicht 2 Atome sondern 1 Atom Eisenoxyd erforderlich. Ueberschuss an Eisenoxyd ist überflüssig, denn er bleibt nach der Operation als Eisen oder Magneteisenstein zurück, Ueberschuss an Kohle jedoch ist schädlich, denn dadurch entsteht entweder Verlust an Natrium oder wenigstens an Schwefel, der durch geeignete Behandlung in der Gestalt von schwefliger Säure noch zu verwerthen ist. Und eben darin besteht der grosse Vorzug dieser Methode, dass die Laugen frei von Schwefelnatrium sind und beim Eindampfen und Calciniren eine Soda von 90 p. C. Gehalt geben, dass das rückständige Schwefeleisen feucht geröstet fast allen Schwefel als schweflige Säure abgiebt und dass das dabei resultirende Eisenoxyd sehr oft wieder zu neuen Operationen verwendbar ist.

Dass die Zersetzung der Bestandtheile des Gemenges nach des Verf. Annahme nahezu vor sich geht, lehren die analytischen Resultate. In den Gemischen, in welchen 3 Atome $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}} = 0{,}696$ Na angewendet waren, ergaben sich bei Anwendung verschiedener Mengen Eisenoxyd und Kohle folgende Resultate. Es enthielten auf 2,136 $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}$ No. 1—6 0,5 Kohle und No. 7 0,6 Kohle, No. 8 0,5 Kohle, aber der Tiegel war in Kohle verpackt, No. 9 wurde im Kohlentiegel geglüht.

No.	Das Gemenge enthält Atome $\dddot{\text{Fe}}$	$\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}$	lieferte Na in Gestalt von $\dot{\text{Na}}$	NaS gelöst.	NaS ungelöst.	$\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}$	erhaltene Summa des Na	Summa des S	angewendet. Na	S
1.	2	0,315	0,104	0,099	0,173	—	0,691	0,475	0,696	0,48
2.	1⅓	0,290	0,136	0,050	0,189	0,031	0,696	—	0,696	—
3.	1½	0,366	0,085	0,060	0,119	0,066	0,696	—	0,696	—
4.	1	0,382	0,062	0,101	0,114	0,037	9,696	—	0,696	—
5.	1	0,394	0,074	0,078	0,121	0,029	0,696	—	0,696	—
6.	1	0,305	0,162	0,166	0,063	—	0,696	—	0,696	—
7.	2	0,199	0,146	0,162	0,170	0,019	0,696	—	0,696	—
8.	1⅓	0,220	0,113	0,224	0,139	—	0,696	—	0,696	—
9.	1⅓	0,262	0,020	0,346	0,038	0,030	0,696	—	0,696	—

Nur in Versuch 1. wurde der in Wasser unlösliche Rückstand in Bezug auf seinen Gehalt an Schwefel und Natrium untersucht und da sich bei beiden keine Verflüchtigung ergab, so ist in den andern Versuchen dieser Gehalt nach Abzug der in der Lösung befindlichen Antheile auf den Rückstand berechnet worden. Die Auslaugung geschah mit Wasser unter Zusatz von reinem Kochsalz, um das Absetzen des Schwefeleisens zu ermöglichen. Die Lösung wurde in mehrere Theile getheilt, von denen der eine zur Titrirung mit Oxalsäure, der andere zur Fällung mit Chlorbaryum (um $\dot{Ba}\ddot{C}$ und $\dot{Ba}\dddot{S}$ zu ermitteln), der dritte zur Titrirung mit Jod und Arseniklösung (zur Bestimmung der unterschwefligen Säure), der vierte zur Behandlung mit kohlensaurem Kupferoxyd (zur Zersetzung des Schwefelnatriums) diente.

Die ungemein schwierige Abscheidung des Schwefeleisennatriums, welches mit Wasser allein eine schwarze Emulsion bildet und stets mit durchs Filter geht, lässt sich stets durch Kochsalzlösung oder Gefrieren auch auf andere Art befördern, nämlich durch Behandlung der ein wenig angefeuchteten Schmelze mit Kohlensäuregas. Es entweicht dabei viel Schwefelwasserstoff, bildet sich Natronbicarbonat und die trockne Masse lässt sich bei nachheriger Lösung in Wasser leicht vom pulverigen Schwefeleisen trennen. Aehnliches geschieht, wenn die Schmelze an der Luft liegen gelassen wird, aber dann bildet sich viel unterschwefligsaures Natron, welches bei der andern Methode sehr unbedeutend ist. Denn der Auszug aus der Behandlung mit Kohlensäure lieferte verdampft eine Soda von 98 p. C., der von der an der Luft zerfallenen Masse eine Soda von 70 p. C.

Versuche der Zersetzung der Schmelze mit Kohlensäuregas ergaben, dass von dem angewandten Natrium fast 83 p. C. als kohlensaures, etwa 5—6 p. C. als unterschwefligsaures und schwefelsaures Salz in Lösung und etwa 12—14 p. C. im unlöslichen Rückstand waren. Der Verlust an Schwefel betrug einschliesslich des in der Schwefelsäure und unterschwefligen Säure enthaltenen zwi-

schen 26 und 39,7 p. C. und war am grössten, wenn die Schmelzung mit der meisten Kohle geschah. Das aus der Lösung eingedampfte Sodasalz hielt zwischen 84 und 98 p. C.

Darnach würden von 6 Atomen $\dot{Na}\dddot{S}$ etwa 5 Atome $\dot{Na}\ddot{C}$ gewonnen, wovon 1 Atom aus NaS entstanden ist, und das sechste Atom würde beim Rösten des Rückstandes unter dem Eisenoxyd wieder gefunden. Von dem Schwefel aus 5 Atomen $\dot{Na}\dddot{S}$ würde 1 Atom = 20 p. C. verloren gehen, dazu kommt aber noch der Schwefel des unterschwefligsauren Natrons und des unzersetzten Glaubersalzes, der namentlich bei stark reducirender Schmelzung sich um ein Bedeutendes steigert. Immerhin wird aber auch im letztern Fall eine reichliche Ausbeute guter Soda gewonnen.

Nach seinen Versuchen hält demnach der Verf. die erörterte Methode zur Sodabereitung für weit vortheilhafter als die Leblanc's, wenn namentlich gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Da nämlich die Schmelze Thongefässe heftig angreift und das Eisenoxyd stark mit Kiesel- und Thonerde verunreinigt, so dass dasselbe viel öfter erneuert werden müsste, so wird es zweckmässig sein, die Sohle des Flammenofens aus einer dicken Gusseisenplatte anzufertigen, denn die Hitze zur Schmelzung des Gemisches braucht nur mässig zu sein und wenn es nicht an Kohle fehlt, wird das Eisen nicht angegriffen. Dann ist es auch genügend auf 3 Atome $\dot{Na}\dddot{S}$ nur 1 Atom $\dddot{Fe}$ zu nehmen, indem vielleicht die Praxis in England desshalb 3 Atome $\dot{Na}\dddot{S}$ und 2 Atome $\dddot{Fe}$ gewählt hat, weil dieses Gemisch schwerer schmilzt und weniger stark Thon angreift. Als Kohle wird man eine möglichst aschefreie Stein- oder Braunkohle gebrauchen können und das Quantum derselben muss so wie oben angeführt gewählt werden, um zu grossem Schwefelverlust vorzubeugen. Denn allen Verlust an Schwefel zu umgehen, wie Kopp angiebt, ist wohl unmöglich, weil stets 1 Atom NaS zu zersetzen ist, wovon ein Theil in Lösung und der andere Theil ebenfalls zweckmässig durch Kohlensäure grössten-

theils zerlegt werden muss, um dem Schwefeleisen seine emulsive Gestalt zu nehmen. — Die befeuchtete, aber pulverig zu erhaltende Schmelze empfiehlt der Verf. in einer langen flachen Eisenblechpfanne mit Kohlensäure zu imprägniren und diese aus Kalk mit Salzsäure oder verbrennenden Coaks zu entwickeln oder aus dem Sodaofen selbst auszusaugen. Der dabei frei werdende Schwefelwasserstoff wird über ein Feuer geleitet oder direct in den Schornstein.

Trotz der reichlich vorhandenen Kohlensäure während des Schmelzprocesses wird von dem zuerst entstehenden $\dot{Na}$ nur ein Theil als kohlensaures ausgelaugt und den Grund dafür findet der Verf. darin, dass die etwa überschüssige Kohle oder reducirenden Gase auf die eben entstandene Kohlensäure desoxydirend wirken, da diese bei ihrer Entstehung nicht Natron sondern Schwefelnatrium neben sich findet ($\dot{Na}\dddot{S}$ und $2C = NaS$ und $2\ddot{C}$), das Natron aber erst durch Umsetzung des NaS mit dem $\dddot{Fe}$ sich bildet. Duch Schmelzen des kohlensauren Natrons mit Kohle kann man kein Natron erhalten, sondern es verflüchtigt sich zugleich Natrium, es findet also gleichzeitig Desoxydation der Kohle und des Natrons statt.

X.
Beiträge zur analytischen Chemie.

Von

Heinrich Würtz.

(Sillim. Amer. Journ. of Sc. XXV. No. 75. p. 371; XXVI. No. 76. p. 41 u. 81; XXVI. No. 77. p. 188).

Im Auszug.

Verhalten der Salpetersäure gegen Chlormetalle.

Gleichzeitig mit J. L. Smith (s. dies. Journ. LVIII, 318 und *LIX, 181)* hatte der Verf. die Zersetzbarkeit der

Chloralkalien durch Salpetersäure beobachtet und darauf eine Trennung der Magnesia von den Alkalien gegründet. Er hat aber auch ferner das Verhalten der Salpetersäure gegen sehr viele andere Chloride untersucht und hofft, dass sich davon hie und da Nutzen für die Analyse wird daraus ziehen lassen. Die angewandte Säure hatte meistens ein spec. Gew. von 1,29, manchmal von 1,43. Die der Prüfung unterworfenen Chlormetalle und das gewonnene Resultat theilen wir nachstehend mit.

Die Chloride von *Kalium, Natrium und Lithium* werden durch einmaliges Abdampfen mit überschüssiger Salpetersäure von 1,29 spec. Gew. völlig zersetzt, wenn sie in gelöstem Zustande angewendet werden oder im Verlauf der Operation sich lösen.

Wird reines Chlornatrium in Krystallen allmählich mit der Säure erwärmt, so beginnt bei 75° C. die Gasentwickelung und bei 100° ist sie heftig, das Salz löst sich zu einer gelben Flüssigkeit, beim Abkühlen setzen sich Krystalle von Natronsalpeter ab, die kaum eine Spur Chlor enthalten. Das entwickelte Gas ist braungelb und wird fast völlig von Wasser absorbirt; es scheint kaum zweifelhaft, dass es von derselben Natur wie das aus Königswasser entwickelte ist, also nach Gay-Lussac ein Gemenge von NO_2Cl und NO_2Cl_2. Der nicht von Wasser verschluckte Antheil besteht aus Stickoxydul.

Wie Chlornatrium verhält sich auch Chlormagnesium, $MgCl + 6\dot{H}$; die Gasentwickelung beginnt bei 60° und ist heftig etwas über 100° C. Wendet man Säure von 1,43 spec. Gew. an, so ist nach einmaliger Abdampfung der Rückstand chlorfrei, bei Säure von 1,29 spec. Gew. muss man zweimal abdampfen.

Chlorcalcium wird in beiden Fällen gleich bei dem ersten Eindampfen völlig zersetzt. Eben dasselbe gilt vom Chlorstrontium.

Chlorbaryum zersetzt sich leicht, wenn es in verdünnter Lösung angewendet wird, schwer in fester Substanz. Der Niederschlag, welchen Chlorbaryumlösung in Salpeter-

säure erzeugt, besteht fast nur aus salpetersaurem Baryt. Aehnliches findet bei Chlorstrontium statt.

Reines Chloraluminium, mit Säure von 1,29 spec. Gew. verdampft, hinterlässt schöne chlorfreie Krystalle, die nur in sehr feuchter Luft zerfliessen. Eben so wird Chlorberyllium durch einmaliges Abdampfen gänzlich zersetzt.

Eisenchlorid kann selbst durch wiederholte Behandlung mit Säure von 1,29 spec. Gew. nicht chlorfrei erhalten werden; eben so wenig mit Säure von 1,43 spec. Gew., dagegen wird es chlorfrei, wenn der Salpetersäure etwas chlorsaures Kali zugesetzt wird.

Manganchlorür verliert durch einmalige Behandlung sein ganzes Chlor. Eben so Chlorkobalt und Chlornickel.

Chlorzink verlor weder durch Säure von 1,29 noch von 1,43 spec. Gew. nach fünfmaliger Behandlung das Chlor vollständig. Es bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand. Eben so verhielt sich Chlorkadmium, nur löst sich der Rückstand in Wasser.

Kupferchlorid ist ebenfalls schwer zersetzbar, es bleibt stets eine Spur Chlor zurück.

Chromchlorid wird schon beim ersten Abdampfen völlig chlorfrei; eben so Uranchlorid.

Quecksilberchlorür löst sich allmählich in Salpetersäure von 1,29 spec. Gew., der eingedampfte Rückstand enthält Chlor und Salpetersäure. In Säure von 1,43 spec. Gew. löst es sich schnell und beim Verdampfen scheidet sich zuerst Chlorid aus, das Abgedampfte löst sich nicht vollständig in Wasser, sondern hinterlässt einen gelblichen und schwarzen Rückstand.

Quecksilberchlorid bleibt von Salpetersäure beiderlei Concentration völlig unverändert. Auch ist das Chlorid in Salpetersäure sehr schwer löslich.

Chlorblei zersetzt sich leicht und vollständig mit Salpetersäure, mag man es in Lösung oder in fester Substanz anwenden.

Chlorsilber bleibt ganz unverändert in der schwächern wie in der stärkern Salpetersäure.

Chlorgold löst sich und krystallisirt aus, aber zersetzt sich mit Salpetersäure nur spurenweis, indem etwas Gold

zurückbleibt. Etwas mehr zersetzt sich Platinchlorid unter Hinterlassung eines basischen Nitrats.

Zinnchlorür enthielt selbst nach dreimaliger Behandlung noch Spuren Chlor.

Arsenchlorür verwandelt sich vollständig in Arsensäure selbt bei mässiger Hitze und Anwendung von Säure = 1,29 spec. Gew.

Antimonchlorür zersetzt sich nur schwierig mit Salpetersäure und wird nie völlig frei von Chlor. Dasselbe gilt vom basischen Chlorwismuth.

Die Chloride des Cers, Lanthans und Didyms sind nicht völlig zersetzbar, das Nitrat enthält stets Spuren von Chlor. Dasselbe gilt vom Chlorthorium und Chlorzirconium.

Die salzsaure Lösung der Molybdänsäure wird durch Salpetersäure in krystallisirte Molybdänsäure verwandelt, welche keine Spur Chlor, aber etwas Salpetersäure enthält.

Das grüne Vanadinchlorid, welches durch Lösen der Vanadinsäure in Salzsäure gewonnen wird, hinterlässt, mit Salpetersäure verdampft, eine braune Masse reiner Vanadinsäure.

Trennung der Magnesia von den Alkalien.

Nach dem angeführten Verhalten der Chloride des Magnesiums, Kaliums und Natriums gegen Salpetersäure lässt sich die Trennung der Magnesia von den Alkalien so ausführen. Man digerirt die Chloride so lange mit Salpetersäure, als bei jedem neuen Zusatz von Säure die Flüssigkeit sich gelb färbt und darüber gehaltenes Lakmuspapier sogleich gebleicht wird. Die Nitrate werden im Platintiegel stark geglüht (wobei etwas Platin oxydirt wird) und unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak geschmolzen. Die Schmelze laugt man mit heissem Wasser aus und leitet durch dieses einen schwachen Kohlensäurestrom, um die etwa gelöste Magnesia zu fällen. Auf dem Filter sammelt man die Magnesia und im Filtrat, welches mit Salzsäure abgedampft wird, bestimmt man die Chloride der

Alkalien auf indirecte Art, indem das Chlor an Silber gebunden wird.

Die Versuche, welche der Verf. quantitativ anstellte, gaben genügende Resultate und er empfiehlt diese Trennungsmethode.

Entdeckung der Salpetersäure mittelst Indigolösung.

Unter den verschiedenen Proben zum Nachweis der Salpetersäure giebt der Verf. der schwefelsauren Indigolösung den Vorzug, da sie bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln noch $\frac{1}{25000}$ Säure deutlich anzeigt.

Die Vorsichtsmaassregeln, welche zu beobachten sind, erstrecken sich einerseits selbstverständlich auf die Reinheit der anzuwendenden Schwefelsäure d. h. Freiheit derselben von Oxydationsstufen des Stickstoffs, andererseits auf die Entfernung solcher Substanzen, welche entweder das Lösungsmittel des Indigs ausfällen, wie Blei- Baryt- und ähnliche Salze, oder welche die blaue Farbe ebenfalls zerstören. Zu letztern gehören ausser den Superoxyden des Kaliums, Baryums und Bleis, die Oxyde des Cers, Nickels und Kobalts, die mangansauren und übermangansauren, chlorsauren und überchlorsauren, jodsauren und bromsauren Salze, Arsensäure und folgende Chloride: Eisenchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Zinnchlorid.

Goldchlorid entfärbt Indiglösung, indem sich metallisches Gold ausscheidet, Platinchlorid, indem sich Platinchlorürlösung bildet, analog verhalten sich das Zinn- und Eisenchlorid.

Alle diese störenden Metalloxyde entfernt man zunächst durch Zersetzung mittelst kohlensauren Natrons. Darnach wird mit Salzsäure das Filtrat sauer gemacht und schliesslich concentrirte Schwefelsäure und die Indigsolution zugesetzt.

Ein anderer störender Einfluss kann durch gewisse Metalloxyde ausgeübt werden, welche die Lösung grünlich oder bläulich färben und das Ende der Indigentfärbung verkennen lassen, z. B. Kupfer, Nickel, Chrom, Uransalze. Den Einfluss dieser paralysirt der Verf. durch Zusatz an-

gemessener Mengen von Kobaltchlorür, welche eine grauliche Farbe hervorbringen.

Einwirkung der kalten Salpetersäure auf Metallchloride.

Der Verf. hat auch die Einwirkung kalter concentrirter Salpetersäure auf Chlormetalle geprüft und dabei die schon früher bekannte Thatsache beobachtet, dass mehre Chloride zersetzt und die Nitrate ausgefällt werden. Er glaubt, dass davon Anwendung gemacht werden könne zur Reindarstellung der Salze des Baryums und Strontiums vom Calcium, da das Chlorcalcium keine Fällung gebe. Indessen wird salpetersaure Kalkerde durch Salpetersäure gefällt und es sind über diese Reinigung wohl erst Versuche anzustellen.

Nicht gefällt wurden die Chloride des Magnesiums, Kobalts, Nickels, Zinks, Kupfers, Ammoniaks, Eisens, Zinns, das Bichlorid des Platins und Sesquichlorid des Chroms. Nach einiger Zeit erst fielen Nitrate aus den Chloriden des Kaliums und Natriums.

Fast ganz vollständig (bis auf Spuren in der Lösung) wurden ausgefällt die Chloride des Baryums, Strontiums und Cadmiums.

Einige Handgriffe für die Analyse.

Die Zerkleinerung sehr harter Mineralien führt bekanntlich grosse Uebelstände mit sich und um diese einigermassen zu vermindern empfiehlt der Verf. Folgendes. Man bediene sich nicht des Diamantmörsers, sondern eines grössern Stahl- oder besser eines Mörsers aus weissem Roheisen. An Härte leistet dieser eben so viel und dabei ist er weniger leicht oxydabel. Das letzte Feinreiben geschieht nie im Achatmörser, sondern ebenfalls in dem eisernen. Dabei bekommt man nur Eisen als Verunreinigung in das Mineral und diese Beimengung wird auf zweifache Art vor dem Aufschliessen entfernt.

Entweder digerirt man das Pulver mit frisch im Dunkeln bereiteten Chlorwasser, falls nämlich das Mineral keine kohlensaure Verbindung der Erden enthält oder mit Jodwasser.

Letzteres ist indessen nicht ohne Einwirkung auf kohlensaure Erden, insofern das entstandene Eisenjodid durch die Erdcarbonate wieder gefällt wird. Es ist daher am zweckmässigsten, die Erden zuvor durch eine Lösung von Salmiak oder salpetersaurem Ammoniak auszukochen und dann erst die Digestion mit Jodwasser vorzunehmen. Es ist zu bemerken, dass die Digestion namentlich bei Luftzutritt nicht zu lange dauern darf, sonst schlägt sich ein basisches Eisenjodid nieder.

Der Verf. warnt vor der Anwendung von Säuren, um etwaigen Rost zu entfernen, und selbst vor Gebrauch des Wassers im Eisenmörser; alles Spülen geschieht mit Alkohol.

Eine Bleikugel in der Lunge

eines im 76. Lebensjahre verstorbenen Soldaten hatte 45 Jahre in der Lunge verweilt. Der Verf. fand, dass an den Stellen, wo die Kugel in der Sackgeschwulst fest angelegen hatte an den Wänden, weisse Stellen einer harten wie Horn schneidbaren Substanz entstanden waren. Diese Stellen bestanden aus Chlorblei. Eben so enthielten Chlorblei die mit Wasser ausgekochte Kugel selbst, ein Stück der Lunge und ein Stück Muskel aus dem Zwerchfell.

XI.

Pigmentlösung als Reagens bei mikroskopisch-physiologischen Untersuchungen.

Von

O. Maschke.

In einer Reihe von Abhandlungen aus dem Gebiete der Zellenlehre hat Hartig wiederholt auf ein neues, wichtiges Mittel aufmerksam gemacht, um die körnigen Gebilde der Pflanzenzelle und namentlich den Zellkern einem genauern mikroskopischen Studium zu unterwerfen. Es *besteht dieses Mittel* in einem Zusatz von Pigmenten

zu den zu untersuchenden Objecten, wodurch der Zellkern und die zellkernähnlichen Körperchen in kürzester Zeit entsprechend gefärbt erscheinen und zwar dunkler, als die umgebende Flüssigkeit. Er gelangte zu dieser Entdeckung, indem er von einer Beobachtung der Proff. Göppert und Cohn bei Untersuchung der Rotation des Zellinhalts von *Nitella flexilis* ausging. Die genannten Forscher fanden nämlich (Botanische Zeitung 1849. p. 688), als sie ein gewisses, von ihnen mit dem Namen Wimperkörperchen belegtes Gebilde der bezeichneten Chare mit Carmin zusammenbrachten, dass sich dasselbe, ohne irgend eine Bewegung zu zeigen, auffallend und intensiv roth färbt, wobei seine Structur noch deutlicher hervortrat. Hartig ist über dieses neue Reagens zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Carmin sei keineswegs der einzige Farbestoff, der von dem Chlorogen (Kernmasse) des Zellkernes aufgenommen würde; ein Gleiches geschähe mit dem Safte von *Phytolacca decandra*, mit Lakmus, Gummigutt, Kupfervitriollösung, Zinnober, Dinte. (Botan. Zeitung 1854. p. 555).

2) Das Chlorogen habe er als Pflanzenleim und Eiweiss erkannt und ebenso bestehe der Kleber des Weizens aus denselben Bestandtheilen, deren jeder einzelne die Eigenschaft der Farbenaufspeicherung zeige. Auch das thierische Eiweiss (aus Eiern), die Fasserbündel der Hausenblase vor und nach ihrer Auflösung in Leim (Botan. Zeitung 1854. p. 575), ferner das stickstoffreiche Klebermehl der übrigen Sämereien und die stickstoff*freien* Schleimschichten der Gummi-Traganth-Zellen und anderer schleimiger Zellwandungen (Entwickelungsgeschichte des Pflanzenkeims von Hartig p. 6) besässen ein gleiches Verhalten gegen Farbestoff.

3) Von einer chemischen Reaction könne keine Rede sein, aber auch nicht von einer einfachen Färbung oder Durchdringung, da die geringste kaum wahrnehmbare Beimengung zum Zellsaft das Chlorogen und nur dieses färbe, nicht die Zellhäute und Zellsäfte, in die es eingeschlossen sei. Die Färbung trete schon nach einigen Secunden ein

und steigere sich nach wenigen Minuten zur gesättigten Färbung. (Botan. Zeitung 1854. p. 555. 556).

4) Es lasse sich die ganze Erscheinung wohl nicht anders erklären, als durch die Annahme eines ausserordentlich raschen Durchganges der umgebenden Flüssigkeit durch die Chlorogenmasse, wie durch einen Filtrirapparat, wobei dann der in dieser Flüssigkeit gelöste Farbestoff in ihr zurückbleibe und in Folge dessen sich anhäufe.

(Bot. Zeitg. 1854. p. 556. 574. Entwickelungsgesch. p. 6).

5) Unter den verschiedenen in Anwendung gebrachten Farbestoffen behalte Carminlösung den Vorzug, weil die gefärbten Objecte trotz tiefer Röthe noch durchscheinend genug bleiben. (Bot. Zeitg. 1858. p. 877).

Wenn die unter 1) aufgeführten Beobachtungen Hartig's vollständig richtig wären, so hätte seine Ansicht über die Färbung des Zellkernes wenig Befremdendes, namentlich in Anbetracht seiner, schon vor längerer Zeit aufgestellten Theorie über die physiologische Bedeutung dieses Centralorgans.

Es ist aber leicht nachzuweisen, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Zelle durch Pigmente sich leicht färben, wenn sie nur im *vertheilten* Zustande dargeboten werden, wie das beim Zinnober z. B. nur der Fall sein kann.

Und wenn nun lösliche Pigmente allein zur mikroskopischen Färbung geeignet sind, so liegen hier offenbar dieselben Verhältnisse, wie beim Färben der Wolle und Seide im Grossen, vor: stickstoffhaltige Substanzen und Farbebäder. Man weiss nun schon lange, dass die Pigmente zur Substanz der Wolle und Seide in einer chemischen Verwandtschaft stehen; auch ist es bekannt, dass gewisse Farbestoffe z. B. Indigo, die man desshalb substantive Farben nennt, eine so grosse Verwandtschaft besitzen, dass selbst die Anwendung von *Mordants* überflüssig wird; es ist demnach nichts natürlicher, als dass man etwas Aehnliches auch bei den mikroskopischen Färbungen vermuthet und die am Zellkern durch irgend ein Pigment *entstehende* Farbenreaction einfach durch die

chemische Verwandtschaft zwischen der Substanz des Zellkernes und dem angewandten Pigmente erklärt.

Dass hierbei in der That die chemische Verwandtschaft im Spiele sei, geht a priori schon daraus hervor, dass andere körnige oder bläschenartige Gebilde der Zelle, die in morphologischer Hinsicht ganz ähnliche Verhältnisse darbieten, aber von anderer chemischen Constitution sind, sich nicht mit Pigmenten zu verbinden im Stande sind; noch klarer wird die Richtigkeit dieser Ansicht sich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit bei den einzelnen Stoffen herausstellen.

Allein so ganz und gar ohne Wirksamkeit, scheint mir die physikalische Beschaffenheit des zu färbenden Stoffes nicht zu sein; ausser der chemischen Anziehung ist sicherlich in einigen Fällen auch die Flächenanziehung, wie wir sie bei der Kohle und dem Platin kennen, thätig, so dass die Wirkungen der ersteren durch die der letzteren um ein Bedeutendes erhöht werden.

Ich habe nun die folgenden Versuche vorläufig darauf gerichtet, diejenigen physiologisch wichtigen Substanzen zu ermitteln, denen die farbeanziehende Kraft inne wohnt; da es aber aus der Färberei bekannt ist, dass stickstoffhaltige Substanzen, wie Wolle und Seide, sich vorzugsweise zum Färben eignen, so habe ich mit dieser Gruppe, oder vielmehr mit der Gruppe der Proteïnsubstanzen, die Reihe meiner Versuche begonnen.

1) *Caseïn.*

a) Thiercaseïn.

Es wurde Milch bis zum Kochen erhitzt und durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure coagulirt. Das Coagulum wurde etwas ausgesüsst und sodann zwischen Fliesspapier durch Drücken so weit vom Wasser befreit, dass es sich in Kügelchen formen liess. Die erbsengrossen Caseïnkügelchen wurden in einem Reagensglase mit einem kalt bereiteten, wässrigen Auszug von Cochenillepulver, von der Intensität des Rothweins, übergossen. Ein zweites Reagensglas wurde zum spätern Farbenvergleich nur mit jenem Auszuge gefüllt.

Nach 48 Stunden erschien die Flüssigkeit des ersten Glases nur noch *sehr schwach roth* oder vielmehr violett gefärbt; die Caseïnkügelchen wurden durch ihre ganze Masse rosa.

Es wurde dieser Versuch, da die Flüssigkeit die Farbe ins Violette verändert hatte und desshalb mit der ursprünglichen Lösung nicht verglichen werden konnte, insofern abgeändert, als zu dem Cochenilleauszug nach der Filtration einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Auch bei diesem zweiten Versuche war die Flüssigkeit innerhalb 48 Stunden *fast gänzlich entfärbt.*

Wurden einige Partikelchen des durch Schwefelsäure coagulirten Caseïns in einem Tropfen Wasser unter dem Mikroskop in der Weise geprüft, dass an den Rand des Deckgläschen ein Tropfen Cochenilleauszug gebracht wurde, so sah man diese Partikelchen sich *äusserst rasch* und zwar dann schon roth färben, wenn das Gesichtsfeld noch fast farblos erschien und war nun eine genügende Menge Farbestoff vorhanden, so wurde das Caseïn endlich *undurchsichtig roth.*

b) Pflanzencaseïn.

In einer später erscheinenden Abhandlung werde ich nachweisen, dass die Kleberkörnchen Hartig's der Hauptsache nach aus Caseïn- und Bassorin-Bläschen bestehen, die, in der Regel in jedem einzelnen Körnchen nebeneinander liegend, von einer gemeinschaftlichen Haut umschlossen werden.

Der Inhalt des Caseïnbläschen hat sehr häufig krystallinische Form, die dem regulären System angehört, da das polarisirte Licht nicht afficirt wird; doch darf ein solcher Krystall, auch abgesehen von seiner ihn umgebenden Haut, nicht verwechselt werden mit jenen Caseïnkrystallen, über die schon Bd. 74, p. 436 dieses Journals vorläufige Mittheilung gemacht worden ist, wenn beide Körper auch das Caseïn in derselben chemischen Verbindung, nämlich mit einer Säure, enthalten.

Mag man nun ein Caseïnbläschen mit krystallinischem Inhalt, oder die eigentlichen Caseïnkrystalle in der vorhin

beschriebenen Weise mit Cochenilleauszug untersuchen, es entsteht auf jeden Fall eine bis zur tiefsten Sättigung sich steigernde Färbung, indem beide Substanzen etwas aufquellen. Hartig behauptet zwar (Entwickel. des Pflanzenk. p. 109), dass die wasserfesten Aleuronkerne (d. h. die Caseïnbläschen) von Ricinus, Myristica und Sparganium keinen Farbestoff aufnehmen, doch beruht dieses jedenfalls auf Irrthum, wie sich das aus meiner spätern Abhandlung ergeben wird. — Der aus Weizenmehl dargestellte Kleber färbt sich, was durch Hartig nachgewiesen worden ist durch Carmin ebenfalls. Er besteht der Hauptsache nach wohl aus derselben Caseïnverbindung, wie die Caseïnkrystalle, nur dass hier die Substanz, wie es scheint, sich im amorphen Zustande befindet.

Doch nicht alle im Pflanzenkörper vorkommenden Proteïnsubstanzen sind mit einer Säure verbunden. Zur mikroskopischen Erkennung dieses Verhältnisses leistet Cochenilleauszug ganz vortreffliche Dienste. Er wird von mir einfach so dargestellt, dass ich in einem Reagensglase eine kleine Messerspitze von feingepulverter Cochenille mit der 5—8fachen Menge kalten *destillirten* Wassers einige Minuten lang tüchtig schüttle und die Flüssigkeit dann abfiltrire; dem Auszuge gebe ich durch weitern Zusatz von Wasser ungefähr die Intensität des rothen Weins.

Fügt man nun einen Tropfen dieser Flüssigkeit an den Rand des Deckgläschens, unter dem sich ein Querschnitt aus dem Endosperm von unreifem Ricinussamen befindet, so färbt sich der Zellkern nicht roth, sondern deutlich *blau*. Behandelt man einen Querschnitt aus dem Blatte der Begonien mit Aether und entfernt auf diese Weise das Chlorophyll aus den Chlorophyllbläschen, so färben sich die zurückbleibenden, farblosen Bläschen so schön und intensiv *blau*, als wäre hier Amylon durch Jod gefärbt worden. Auch in den Zellkernschläuchen des Embryosackes von *Celtis occidentalis* färben sich die Zellkerne und nach und nach die übrigen Körperchen beim mässigen Zusatz von Cochenilleauszug *blau*. Der Cochenilleauszug zeigt diese Farbeveränderung aber besonders bei Gegenwart von Al-

kalien, daher mit aller Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, dass die Proteïnsubstanz in den bezeichneten Körperchen mit einem Alkali verbunden ist. Ob der Zellkern und die Chlorophyllbläschen stets eine solche Reaction zeigen, oder ob diese nur während lebhafter, chemischer Thätigkeit bei den proteïnhaltigen Gebilden auftritt, habe ich noch nicht untersuchen können; ich möchte fast glauben, dass wirklich das zuletzt angeführte Verhältniss existirt, da die Erfahrung lehrt, dass sich die Proteïnsubstanzen in sauren Flüssigkeiten sehr gut halten, während eine baldige Zersetzung eintritt, wenn ein Alkali zugegen ist.

2) *Albumin.*

Es wurde Hühnereiweiss mit ungefähr der 5—6fachen Menge destillirten Wassers übergossen, langsam zu einer gleichförmigen Flüssigkeit zusammengerührt, colirt und die klare Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt; alsdann wurde mit verdünnter Schwefelsäure präcipitirt und der Niederschlag, so wie beim Caseïn, in Form von erbsengrossen Kügelchen mit saurer Cochenilleflüssigkeit zusammengebracht.

Die Entfärbung der Flüssigkeit war innerhalb 48 Stunden *sehr stark* vorgeschritten, doch schien der Process etwas langsamer, als beim Caseïn, vor sich zu gehen, was wohl seinen Grund darin hat, dass die Albuminkügelchen zu einer festern Masse zusammengedrückt werden mussten, mithin weniger und kleinere Poren hatten, als die Caseïnkügelchen. Es scheint mir dieses mit aller Gewissheit auch daraus hervorzugehen, dass Partikelchen jenes Albuminniederschlages sich unter dem Mikroskop ebenso rasch und intensiv färbten, wie das Caseïn.

3) *Fibrin.*

Frisches, mit Blutflüssigkeit durchzogenes Fibrin wurde unter gewöhnlichem Wasser so lange gewaschen, bis die ganze Masse kein Blutroth erkennen liess und von weisslicher Farbe erschien; alsdann wurde das Fibrin mit destillirtem Wasser gut abgespühlt und zwischen Fliesspapier

mit den Händen ausgepresst. Wie bei den frühern Versuchen übergoss ich nun das feuchte Fibrin mit angesäuertem Cochenilleauszug.

Schon nach einigen Minuten war die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung des Fibrins ausserordentlich stark entfärbt und nach einigem Schütteln erschien die ganze Flüssigkeit nur noch röthlich; dann bei Seite gestellt, wurde sie nach 24 Stunden fast wasserhell. Nimmt man statt Cochenilleauszug eine schwach bräunlich gefärbte Lösung von Succus Liquiritiae, so tritt auch hier nach wenigen Stunden eine sehr starke Entfärbung ein.

Man sieht also, dass die farbeanziehende Kraft des Fibrins sich auf Pigmente der verschiedensten Art erstreckt und dass dasselbe in dieser Hinsicht mit der Kohle vollkommen rivalisirt. Und wenn man sich nun erinnert, dass diese Substanz, wie die Kohle, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermag, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass beim Fibrin ausser der chemischen Verwandtschaftskraft auch Flächenanziehung, wie bei der Kohle und dem Platin, thätig sein muss; unterstützt wird diese Ansicht durch die Beschaffenheit des Fibrins, da dasselbe im frischen, feuchten Zustande gleichsam eine Verfilzung von zarten Fäden oder Strängen darzustellen scheint.

Auch unter dem Mikroskop ist die mächtige Farbenanziehung des Fibrins sehr gut zu beobachten, wenn es auch nicht leicht ist, von der frischen zähen Masse so kleine Partikelchen, wie von dem präcipitirten Caseïn oder Albumin unter das Deckgläschen zu bringen.

4) *Hornsubstanz.*

Die Farbenanziehung der Hornsubstanz ist durch die Kunst der Färberei bekannt; desto mehr musste es mich überraschen, als ich bei wiederholt und auf die sorgsamste Weise ausgeführten Färbeversuchen kaum eine Andeutung von Färbung unter dem Mikroskope erhielt, selbst wenn die mit Aether behandelten Haare oder die Wolle viele Stunden lang in einem Farbebade gelegen hatten; nur an ihren Schnitt- oder Bruchstellen wurde nach län-

gerer Einwirkung die Färbung sichtbar, oder da, wo durch Druck oder Reibung das Oberhäutchen des Haares in der Weise entfernt worden, dass die Rindensubstanz der Einwirkung des Pigmentes bloss lag.

Dieser Widerspruch löste sich jedoch sofort, als ich das Object unter dem Deckgläschen in der Farbelösung stark erwärmte; alsdann sieht man die Färbung von den Schnittflächen der Haare ausgehen, dann an den Haarspitzen auftreten und von hier sich über die ganze Länge der Haare herabziehen. Es scheint demnach, dass diese Eigenthümlichkeit daraus entspringt, dass das Oberhäutchen sich dem Eintritt der Pigmentlösung hartnäckig widersetzt und dass dieses sowohl, wie die Rindensubstanz in wässrigen Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam aufzuquellen vermag.

5) *Leimsubstanz.*

Da eine ausgezeichnet durchsichtige und weisse Sorte Leim im Handel zu haben ist, so wurde diese Sorte zu den Versuchen verwendet. Ich liess jedoch, um Täuschungen vorzubeugen, die Gelatina, wie sie bei den Kaufleuten heisst, zuförderst in kaltem destillirten Wasser aufquellen, ehe ich sie mit einem Cochenilleauszug zusammenbrachte; aber trotzdem färbten sich die stark aufgequollenen, durchsichtigen Stücke in sehr kurzer Zeit intensiv roth, unter sichtlicher Entfärbung der Flüssigkeit; auch unter dem Mikroskop konnte an kleinen abgeschabten Leimpartikelchen die Farbenanziehung mit Leichtigkeit beobachtet werden.

Die Farbenanziehung des Leims ist so mächtig, dass der Gedanke, als wenn eine kleine Beimengung von Proteïnkörpern diese Erscheinung hervorriefe, aufgegeben werden muss; nichts desto weniger schien es mir zweckmässig, die Substanzen selbst, welche durch Kochen in Leim umgewandelt werden, zu untersuchen, weil ich diese durch geeignete Operationen wenigstens von allen löslichen Proteïnkörpern befreien konnte.

Es wurden demnach kleinere Stücke von frischer, behaarter Kuhhaut, die ich von dem Unterhautzellgewebe so viel, als möglich befreite, mit destillirtem Wasser, unter

öfterer Erneuerung desselben, 4 Tage lang macerirt, bis durch Zusatz von Gerbsäure auch nicht die geringste Trübung in dem Wasser entstand. Die ausgewässerten Hautstücke wurden getrocknet, sodann mit Aether vom Fett befreit, von Neuem mit Wasser macerirt, alsdann in der Hand ausgepresst, mit Alkohol übergossen und endlich ausgetrocknet.

Von diesen Hautstücken nun wurden dünne Querschnitte in Wasser aufgeweicht und alsdann unter dem Mikroskop mit Cochenilleauszug zusammengebracht; sie färbten sich sofort roth, verschiedene Theile jedoch mit ungleicher Intensität; am dunkelsten erschien die Hornschicht, etwas blasser das *Stratum Malpighii*, noch blässer erschien die eigentliche Lederhaut, deren Bindegewebsbündel nach dem Unterhautszellgewebe zu sich aber rascher und stärker zu färben schienen. Das zwischen den Bindegewebsbündeln liegende elastische Gewebe färbte sich durch Cochenille scheinbar gar nicht. — Indem man die Cutis durchschneidet, werden aber auch Haare mit ihren Haarbälgen durchschnitten; letztere färben sich durch Cochenille ebenso intensiv, wie die Schleimschicht der Epidermis, das Haar aber, wenn es keine Marksubstanz enthält, bleibt, wie schon früher auseinandergesetzt, selbst nach längerer Einwirkung farblos; ist jedoch Marksubstanz vorhanden, so färbt sich diese intensiv.

Nimmt man statt des Cochenilleauszugs Indigolösung, so zeigen die einzelnen Hautschichten ganz ähnliche Erscheinungen, nur das elastische Gewebe erscheint schwach, aber deutlich blau; ich habe versäumt, die Schnitte in den Farbelösungen zu erwärmen; ohne Zweifel hätte das elastische Gewebe dann, wie die Hornsubstanz der Haare, sich noch hervortretender mit Farbestoff verbunden.

Indigolösung hat bei diesen Untersuchungen noch den Vortheil, dass die anatomische Beschaffenheit der Epidermis sich sehr deutlich herausstellt; im Allgemeinen aber gebe ich dem Cochenilleauszug, oder der Carminlösung den Vorzug, da Indigolösung weniger durchsichtig färbt; wendet man jedoch Indigolösung an, so muss sie stark verdünnt sein, da die Färbung trotzdem sehr rapid eintritt, sich

aber nicht so leicht bis zur Undurchsichtigkeit steigern kann. —

Nachdem nun mit aller Gewissheit festgestellt worden ist, dass nicht allein die Hornsubstanz, sondern auch sämmtliche Proteïnkörper und die Leimsubstanz ein bedeutendes Anziehungsvermögen für Pigmente besitzen, so ist die Frage natürlich, ob denn auch andere stickstoffhaltige Körper ein ähnliches Verhalten zeigen?

Ich habe diese Frage nicht erschöpfend behandeln und meine Versuche nur auf folgende Körper ausdehnen können:

Amygdalin, Leucin, Coffeïn, Narcotin, Cinchonin und Chinin.

Die fünf ersten dieser Stoffe zeigen keine Farbeanziehung unter dem Mikroskop, nur Chinin färbt sich violett.

Anfangs glaubte ich, da die Färbung nicht in so gleichmässiger und durchdringender Weise, wie bei den Proteïnsubstanzen stattfindet, dass vielleicht eine Präcipitation des Farbestoffes, wie beim später zu erwähnenden Kalk stattfände, allein es bleibt eine wässrige Chininlösung auf Zusatz einer geringen Menge Cochenilleauszug vollkommen klar und färbt sich nur violett. —

Für die Pflanzenphysiologie ist endlich noch die Cellulose-Gruppe von der grössten Bedeutung; ich habe demnach auch die Glieder dieser Familie auf ihr Farbenanziehungsvermögen untersucht; *doch gaben sämmtliche Stoffe: Cellulose, (und auch die Substanz wohl sämmtlicher Schlauch- oder Bläschenmembranen, die ich für Korksubstanz zu halten geneigt bin, d. h. für dieselbe Substanz, aus der die Kartoffelschalen und die Cuticula der Pflanzen bestehen)* *), *ferner Amylon, Zucker, Schleim durchaus negative Resultate.*

Gummi und Zucker wurden mit ihren concentrirten Lösungen befeuchtet und dann mit Indig- oder Carmin-Lösung zusammengebracht; Cellulose prüfte ich in Form

*) Ich muss hierbei von Neuem auf die später erscheinende Abhandlung „über die Kleberbläschen“ verweisen; *dort habe ich auch den Irrthum zu berichtigen gesucht, dass die Bläschen*membran des Stär*kekorns aus Cellulose bestände.*

von schwedischem Filtrirpapier. In Betreff des *Bassorins* muss ich jedoch meine Untersuchungen ausführlicher anführen, um zugleich einige Beobachtungen und Experimente Hartig's aufzuklären.

Schon oben führte ich an, dass die Kleberbläschen sowohl Caseïn- als Bassorin-Bläschen umschliessen; die letztern wurden von Hartig als Weisskörper*) beschrieben. Ich werde in der betreffenden spätern Abhandlung zeigen, dass diese Bläschen in ihrem Innern abwechselnde Schichten von Bassorin und Proteïnsubstanz enthalten; eine Bassorinschicht bildet die äusserste Lage. Wird nun Carmin- oder Jod-Lösung hinzugefügt, so bleiben diese Bläschen ungefärbt; etwas Anderes tritt aber ein, wenn die Bassorinschicht durch Zusatz eines Tropfens Aetzkali aufgelockert wird, alsdann tritt unter dieser Schicht durch Färbung mit Carmin oder durch Jod die Proteïnschicht deutlich auf.

Das Bassorin an und für sich wird also durch Carmin nicht gefärbt und *ist im aufgequollenen Zustande so gut, wie undurchdringlich für Flüssigkeiten, die nicht zerstörend oder verändernd auf seinen Zusammenhang einwirken.* Dass Schleimschichten in der That der Durchdringung von Flüssigkeiten ein ausserordentliches Hinderniss darbieten, erfährt der Chemiker bei seinen Filtrationen nur zu oft zu seinem Leidwesen. Auch die Diffusion, die ja ebenfalls mit einer Ortsveränderung der Moleküle verknüpft ist, muss durch eine verhältnissmässig dicke und in Spannung befindliche Bassorinschicht verhindert, wo nicht gar fast aufgehoben werden, und somit ist es erklärlich, wie die mit löslichem Farbestoff gefüllten Bläschen im Innern der Zelle diesen Farbestoff nicht an ihre flüssige Umgebung abgeben**).

---

*) Ein Theil dieser Bassorinbläschen wirkt auf das polarisirte Licht ganz ausgezeichnet; es entstehen die regelmässigsten Kreuze mit so prächtigen und mannigfaltigen Farben, dass sie den schönsten derartigen Erscheinungen aus dem Gebiete der Physik kaum nachgeben; auch hierüber später das Nähere.

**) Die Entwickelungsgeschichte dieser Bläschen lehrt in der That (wie ich das in meiner spätern Arbeit zeigen werde), dass eine solche Schleimschicht vorhanden sein muss.

Auch das Hartig'sche Experiment mit den Haaren von *Tradescantia* scheint hierdurch seine Erledigung gefunden zu haben, sowie die Beobachtung, „dass eine Aufnahme von Stoffen, die dem Leben der Pflanze fremd sind, erst dann eintritt, wenn die Zelle auf die eine oder andere Weise krank geworden ist" ihres Mysticismus durch eine rein physikalische Eigenschaft des Pflanzenschleims zum Theil entkleidet wird (siehe Entwickelungsgeschichte des Pflanzenkeims von Hartig p. 25). Es sind dieses allerdings nur Schlussfolgerungen, die aber sicherlich durch speciell darauf eingehende Untersuchungen ihre volle Bestätigung finden werden. —

Da mir zur weiteren Prüfung mit Pigmentlösung Pectin oder reines Bassorin nicht zu Gebote stand, so nahm ich meine Zuflucht zu Traganth-Gummi.

Ich weichte zuförderst kleine Stückchen Traganth in *destillirtem* Wasser auf und brachte etwas davon unter das Mikroskop; hier zeigte sich nun, dass der Traganth-Gummi eigentlich ein Conglomerat von grossen Bläschen ist, die wie Mohl und Hartig richtig angeben (Botan. Zeitung 1857. p. 37. Entwickelungsgeschichte d. Pflanzenk. p. 39) mit den Amylonbläschen der Kartoffel sehr grosse Aehnlichkeit haben; der sogenannte Kernpunkt der letztern ist jedoch bei den aufgequollenen Traganthbläschen durch einen grossen mit Stärkemehl und einem Zellkern zum Theil erfüllten Schlauch vertreten, der oft unregelmässig zusammengedrückt, sehr häufig aber auch rund erscheint. Fügt man nun Cochenilleauszug an den Rand des Deckgläschen, so werden die Bläschen an ihrer äussersten Peripherie schmutzig braun bis schwärzlich, während die Bassorinschichten farblos bleiben. (Ueber die Färbung des innersten Schlauches und des darin befindlichen Zellkernes siehe weiter unten).

Diese eigenthümliche Erscheinung findet ihre Erklärung in dem Verhalten der Cochenille gegen Kalklösungen, denn fügt man einen Tropfen Cochenilleauszug zu einer grössern Quantität Brunnenwasser, so entsteht allerdings zuerst eine rothe Färbung, bald aber setzen sich unter Entfärbung der Flüssigkeit schmutzig braune Flocken

ab, die endlich schmutzig grün werden; dasselbe zeigt auch eine verdünnte Gypslösung; ebenso entfärbt sich Cochenilleauszug, wenn man Bassoragummi darin aufquellen lässt, oder ihn mit einer Lösung von arabischemGummi versetzt.

Nun aber ist nach den Untersuchungen von Neubauer (dies. Journal LXII, 193 und Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XXVI, p. 105) arabisches Gummi ein saures Salz von Arabinsäure mit Kalk, Magnesia und Kali, es ist daher sehr wahrscheinlich, dass mindestens der die Traganthbläschen umhüllende und sie im trocknen Zustande zu einem Conglomerate vereinigende Schleim eine ganz ähnliche chemische Zusammensetzung besitze.

Wenn man statt des Cochenilleauszuges eine gesättigte Lösung von Carmin in Ammoniak anwendet, so tritt eine Präcipitation des Farbestoffes nicht ein. Ich stelle diese Lösung dadurch dar, dass ich in sehr stark verdünntes Ammoniak so viel Carmin bringe, dass bei halbstündiger, gelinder Erwärmung noch ein Ueberschuss von Carmin ungelöst bleibt, alsdann wird filtrirt und mit destillirtem Wasser genügend verdünnt. — Eine solche Lösung scheint sich in verstopften Gläsern sehr lange unverändert zu halten.

Uebergiesst man nun kleine Spähne Traganth-Gummi in einem kleinen schmalen Gefässe mit einer verhältnissmässig hohen Schicht dieser Carminlösung, lässt das Ganze gehörig verschlossen über Nacht stehen und bringt dann eine kleine Quantität des dicklichen rothen Schleims auf ein Objectglas, indem man sofort ein Deckgläschen darüber legt, so erkennt man mit dem Mikroskop, nachdem sich die Masse gehörig ausgebreitet hat, dass fast alle Traganthbläschen farblos geblieben sind; nur der Rand erscheint öfters schwach gefärbt, was wohl von der über der Wölbung befindlichen rothen Flüssigkeit herrührt, denn zuweilen sind die Objecte durch den Druck des Deckgläschen abgeplattet und zeigen dann nicht diese Erscheinung. Es ist aber nicht zu leugnen, dass die deutlich geschichtete Bassorinmasse bei einigen, verhältnissmässig jedoch sehr

wenigen Traganthbläschen zuweilen schwach röthlich gefärbte Lagen zeigt; wahrscheinlich ist es mir, dass dieses, ähnlich wie bei den Bassorinbläschen des Klebermehls, von einem geringen Gehalt an Proteïnsubstanz herrührt, die an dieser Stelle dem Farbestoff zugänglich ist. Der innerste Schlauch, der die Amylonkörner und den Zellkern umschliesst, färbt sich zuweilen im ganzen Umfange mehr oder minder roth, in der Regel aber nur an einer oder mehren Stellen und von seinem Inhalt ist es nur der Zellkern, der sich mit dem Carmin verbunden hat.

Auffallend ist es bei diesem Versuche, dass die trocknen Traganthbläschen, indem sie in der Farbelösung aufquellen und diese aufsaugen, nicht fast eben so roth, wie die umgebende Flüssigkeit erscheinen. Das Räthsel löst sich, wenn man annimmt, dass eine geringe Menge Flüssigkeit hinreicht, das eigentliche Aufquellen der einzelnen Traganthbläschen hervorzubringen, während der übrige Theil der Flüssigkeit in den Zwischenräumen derselben, wie in einem Schwamm, aufsteigt; es würde dann die geringe Quantität wirklich aufgesogener Carminlösung, diluirt durch den farblosen Schleim, schon nicht erkennbar sein durch den Eindruck, den das Auge gleichzeitig durch die tiefrothe Umgebung empfängt*). Die Erkennbarkeit der Farben durch das Mikroskop, namentlich, wenn sie so durchsichtig sind, wie das Cochenille-Roth, hat übrigens seine leicht nachweisbaren Grenzen, denn von einem Cochenilleauszug, der so diluirt ist, dass er die Farbeintensität des Himbeersaftes besitzt, erscheint das Gesichtsfeld, bei Anwendung eines Deckgläschens kaum wahrnehmbar gefärbt. Hieraus ist ersichtlich, dass auch die Nachweisbarkeit der farbeanziehenden Körper unter dem Mikroskop seine Grenzen haben muss, denn leicht

*) Wären die Traganthbläschen nicht wirklich, wenn auch dem Auge nicht direct wahrnehmbar, roth gefärbt, so müssten sie bei ihrer sonstigen Farblosigkeit und Grösse die deutlich erkennbare Complementärfarbe zum Carminroth, nämlich „Grün" zeigen, welche Farbe so auftritt, wenn in dem rothgefärbten Gesichtsfelde eine grössere *lufterfüllte Stelle* sich findet. —

kann in irgend einer vegetabilischen Substanz eine so ausserordentlich geringe Menge Proteïnsubstanz abgelagert sein, dass diese, selbst nach ihrer Sättigung mit Farbestoff, dem mikroskopischen Beobachter nicht gefärbt erscheint; jedenfalls ist diese Grenze aber eine sehr entfernte und die Jodreaction auf Amylon dürfte die Farbereaction auf Proteïnsubstanz kaum an Schärfe überflügeln. —

Wir haben im Vorhergehenden also zwei Gruppen von organischen Körpern kennen gelernt, von denen die eine sich mit Farbestoffen verbindet, während die andere nichts derartiges unter dem Mikroskope erkennen lässt; beide Gruppen gewinnen dadurch an Bedeutung, dass zu der einen sämmtliche Glieder der Proteïnfamilie, während zu der anderen die der Cellulose-Familie gehören, und dass fast alle Glieder dieser Familien beinahe ausschliesslich den Pflanzenkörper zusammensetzen.

Mag man in Zukunft immerhin eine noch grössere Anzahl farbeanziehender organischer Körper auffinden, jedenfalls liegt die Möglichkeit auf der Hand, die einzelnen Stoffe der farbeanziehenden Gruppe durch andere Reagentien in kleinere Abtheilungen zu bringen, wie z. B. die Abtheilung der Proteïnsubstanzen durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure oder Aether vom Chinin unterschieden werden könnte. Wir wollen hoffen, dass es in Zukunft auch gelingen möge, die einzelnen Glieder dieser kleineren Abtheilungen mit Schärfe zu erkennen, wie das mit fast allen Gliedern der Cellulosefamilie schon jetzt geschieht.

Demnach hätte die Pigmentlösung für mikroskopische Untersuchungen der physiologischen Chemie einen ähnlichen Werth, wie das Schwefelwasserstoffgas für die analytischen Untersuchungen der anorganischen Chemie; es wäre ein vortreffliches gruppirendes Reagens, das in gewissen Fällen und Beziehungen sogar den Rang eines speciellen Reagens einnimmt. Man glaube aber nicht, dass solche mikroskopische Untersuchungen jede weitere chemische Analyse überflüssig machen; soll den Resultaten unbedingt

wissenschaftliche Geltung beiwohnen, so müssen sie durch makrochemische Untersuchungen ihre Bestätigung finden; das Mikroskop kann demnach für die physiologischen Chemiker nur dasselbe sein, was dem mineralogischen Chemiker das Löthrohr ist. — Aber nicht allein für die Chemie, sondern auch für die Anatomie der Pflanzen und Thiere haben die Farbestoffe einen ausgezeichneten Werth. Bei den anatomischen Reagentien kommt es nicht darauf an*), nachzuweisen, woraus die organischen Gebilde bestehen, sondern darauf, die verschiedenen Schichten und Formen sei es durch Isolirung, sei es durch Färbung, oder auf sonst einem Wege dem Auge kenntlich zu machen; hierdurch haben diese Reagentien eine ähnliche Wirkung, als wäre die Helligkeit und durchdringende Kraft unserer Mikroskope um ein Aussergewöhnliches gesteigert. Bei Anwendung von Pigmentlösungen werden nun durch ungleiche Färbung, oder durch abwechselnde Färbung und Farblosigkeit oft auf überraschende Weise Verhältnisse sichtbar, die sonst dem Auge verborgen geblieben wären; die Erfolge, welche Hartig in der letzten Zeit im Studio des körnigen Inhalts der Pflanzenzelle errungen hat, verdankt er vorzugsweise seiner Carminlösung.

Und somit empfehle ich dieses Reagens allen Physiologen auf das Wärmste; Pigmentlösung wird, ich bin dessen gewiss, in Zukunft ebenso unentbehrlich, wie Jodlösung sein und beide werden den Ehrenplatz neben dem Mikroskope mit dem anatomischen Messer theilen. —

*) Dennoch darf der Anatom die chemische Constitution seiner Objecte nicht unbeachtet lassen, weil diese sofort auch das beste Reagens für seine Untersuchung an die Hand giebt; ihre Erkennung kann ihm aber nur Mittel zum Zwecke sein.

XII.

Praktisches Verfahren zur Bereitung des Essigsäure-Aldehyds.

Von

G. Städeler.

Da Liebig's Methode zur Darstellung des Aldehyds nicht immer eine genügende Ausbeute liefert, so hielt es v. Babo für vortheilhafter zu dem alten schon von Döbereiner empfohlenen Verfahren zurückzukehren, und er beschrieb einen Apparat, der zur unvollständigen Verbrennung des Weingeistes, und zur Darstellung des Aldehyds auf diesem Wege gewiss mit Vortheil angewandt werden kann. Dass aber dieser Weg dem bisher allgemein üblichen vorzuziehen sei, glaube ich nicht; er ist umständlicher und zeitraubender, und doch fällt die Ausbeute weder reichlich noch gleichmässig aus.

Behandelt man den Weingeist mit Braunstein oder chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht immer eine ansehnliche Menge von Aldehyd; die Ausbeute ist nur desshalb häufig ungenügend, weil durch wiederholte Rectificationen des Destillats über Chlorcalcium viel Aldehyd verloren geht, theils wegen seiner grossen Flüchtigkeit, theils auch, weil er zu lange mit Luft in Berührung kommt und dadurch in Essigsäure übergeht.

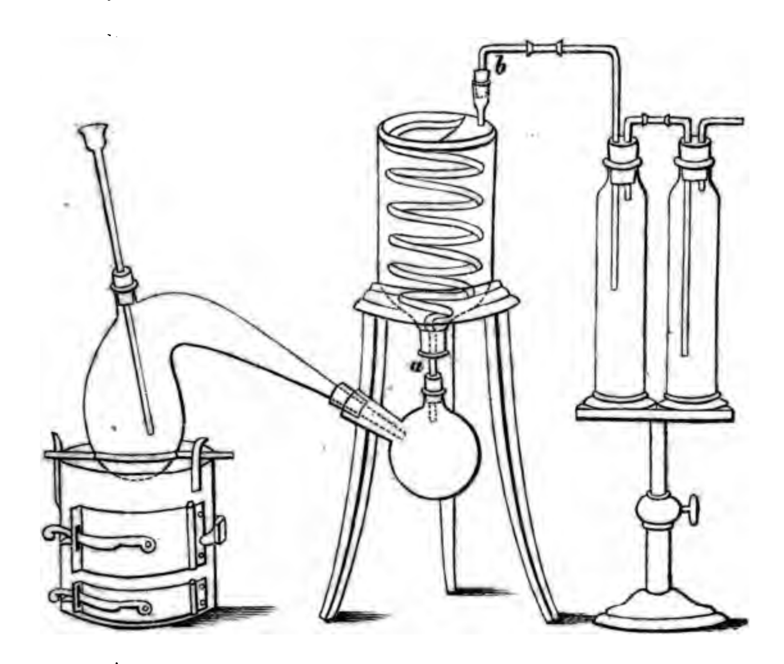
Um die bei Liebig's Methode unvermeidlichen Rectificationen zu umgehen, haben bereits W. und R. Rogers**) vorgeschlagen, die Schwefelsäure nicht mit Wasser zu verdünnen. Sie setzten zu einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und chromsaurem Kali in einer Retorte allmählich $1\frac{1}{3}$ Th. concentrirte Schwefelsäure und leiteten sofort in das mit Aether versetzte Destillat Ammoniakgas. Diess Verfahren ist aber keineswegs empfehlenswerth; die

*) Dies. Journ. LXXII, 88.

**) Ebendas. XL, 240.

Ausbeute ist unerheblich und wird bedeutend grösser, so bald man Wasser zusetzt.

Da der Essigsäure-Aldehyd ein Körper von so grossem Interesse ist, und den Chemikern daran liegen muss, sich mit Leichtigkeit grössere Mengen davon zu verschaffen, so erlaube ich mir hier eine Darstellungsmethode mitzutheilen, die ich schon seit vielen Jahren und stets mit gutem Erfolg in meinem Laboratorium habe anwenden lassen.



Der obige Holzschnitt zeigt den bei dieser Methode in Anwendung kommenden Apparat, dessen Construction ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Die Materialien zur Bereitung sind 100 Th. Weingeist, 150 Th. zweifach-chromsaures Kali in erbsengrossen Stücken und 200 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wird.

Zunächst werden Schwefelsäure und Wasser in einem besonderen Gefässe gemischt und nach dem Erkalten der Weingeist zugesetzt. Darauf bringt man das chromsaure

Kali in die Retorte, umgiebt dieselbe mit Eis und Kochsalz, und setzt dann die auf gleiche Weise abgekühlte Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Wasser in solchen Portionen hinzu, dass zu starke Erhitzung (eintretendes Sieden) vermieden wird.

Die Retorte muss eine solche Grösse haben, dass sie von der Mischung nur etwa zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird; das Trichterrohr muss tief zum Boden hinabreichen, tiefer wie es der Holzschnitt angiebt.

Nachdem die Retorte gefüllt ist, entfernt man allmählich die Kältemischung, worauf der Inhalt in freiwilliges Sieden geräth. Hört dieses auf, so schiebt man ein Kohlenbecken unter und giebt Anfangs nur sehr gelinde, später etwas stärkere Hitze, bis beim Herausziehen des Trichterrohres sich nicht mehr der Geruch von Aldehyd zu erkennen giebt.

Sobald sich in der Vorlage Flüssigkeit angesammelt hat, wird eine kleine Spirituslampe darunter gestellt und die Erhitzung während der ganzen Operation fortgesetzt, um den Aldehyd sogleich in den mit der Vorlage verbundenen Dephlegmator zu treiben.

Der Dephlegmator besteht aus einer Glasglocke von 11—12 Cm. Durchmesser und etwa 27 Cm. Höhe, und enthält ein 6—7fach gewundenes Schlangenrohr von etwa 7 Mm. innerer Weite. Das untere Ende des Rohres (*a*) geht durch den Hals der Glocke, welcher mit einem durchbohrten, mit Collodium getränkten Kork ausgefüllt und aussen von einer Messinghülse bekleidet ist. Das andere Ende des Rohrs ragt aus der Glocke hervor, wird durch eine Messingfassung fest gehalten und trägt einen Ansatz (*b*) von etwa 15—16 Mm. Weite. — Dieser Dephlegmator*) ist, wie die Figur zeigt, mit zwei Cylindern zur Aufnahme des Aldehyds verbunden, die beide in eine Mischung von Eis und Kochsalz gestellt werden, und von denen der ent-

*) Dieser einfache Apparat kann bei vielen chemischen Operationen mit grossem Vortheil benutzt werden; ganz besonders bei der Behandlung der Aldehyde und Ketone mit Blausäure, so wie bei der Zersetzung der leicht flüchtigen Nitrile mit Kali, z. B. zur Darstellung von Propionsäure aus Cyanäthyl.

ferntere etwa zur Hälfte oder zu ⅔ mit wasserfreiem Aether angefüllt ist.

Aus der tubulirten Vorlage entweichen nun die Dämpfe in den mit Wasser von 50—60° C. gefüllten Dephlegmator und es ist leicht die Destillation so zu leiten, dass diese Temperatur ziemlich constant bleibt. Wasser, Weingeist, Acetal und auch der grösste Theil des entstandenen Essigäthers werden condensirt und in die tubulirte Vorlage zurückgeführt, während der Aldehyd sich theils im ersten Cylinder ansammelt, zum Theil im zweiten durch den Aether zurückgehalten wird.

Nach beendigter Destillation vermischt man den Aether mit dem Inhalt des ersten Cylinders, und sättigt bei guter Abkühlung mit trocknem Ammoniak, wobei es unerlässlich ist, ein sehr weites Leitungsrohr anzuwenden.

Nach 12stündigem Stehen sammelt man die ausgeschiedenen Krystalle von Aldehydammoniak, bewahrt aber die davon getrennte ätherische Flüssigkeit noch einige Zeit auf, da dieselbe eine keineswegs unerhebliche Menge von der Verbindung zurückhält, die sich nur allmählich und dann gewöhnlich in sehr schön ausgebildeten, lange haltbaren Krystallen abscheidet.

100 Th. Weingeist gaben bei der beschriebenen Behandlung ziemlich constant 40 Th. Aldehydammoniak, häufig auch mehr; wendet man zwei ziemlich grosse Retorten an, die beide mit der Vorlage gut zusammenpassen und leicht gewechselt werden können, so kann man ohne grosse Anstrengung in einem Tage so viel Aldehyd darstellen, dass man am andern Morgen etwa ½ Pfund Aldehydammoniak sammeln kann.

Was die Ausscheidung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung anbetrifft, so geschieht diese am besten in 2 Kolben, die nach Art des Fresenius'schen Apparats zur Kohlensäurebestimmung verbunden sind, und mit der Mündung (*b*) des Dephlegmators in Verbindung stehen. Der Dephlegmator wird in diesem Falle als Kühlapparat benutzt und mit gestossenem Eis und etwas Wasser gefüllt.

In dem entfernteren Kolben wird die Zersetzung der Ammoniakverbindung durch verdünnte Schwefelsäure vorgenommen und der Aldehyd in den vorderen Kolben, welcher Chlorcalcium enthält und gut gekühlt wird, überdestillirt. Das Leitungsrohr muss tief in diesen Kolben hineinragen und die Chlorcalciumschicht fast berühren.

Ist aller Aldehyd überdestillirt, so schmilzt man das Glasrohr, welches die beiden Kolben verbindet, zu, lässt den wasserhaltigen Aldehyd einige Zeit mit dem Chlorcalcium in Berührung, treibt ihn dann durch gelindes Erhitzen durch den Kühlapparat und fängt ihn in einem abgekühlten Gefässe auf, welches mit dem Abflussrohr (*a*) verbunden ist.

XIII.
Weitere Beobachtungen über das Vorkommen von Harnstoff in den Organen der Plagiostomen.

Von

G. Städeler.

Vor einem Jahre habe ich in diesem Journal (LXXIII, p. 48) gemeinschaftlich mit Frerichs die Mittheilung gemacht, dass sich die Plagiostomen vor allen andern Fischen dadurch auszeichnen, dass sie in ihren sämmtlichen Organen grosse Mengen von Harnstoff enthalten. Wir hatten Organe und Blut von *Scyllium canicula*, Nieren und Muskelfleisch von *Spinax Acanthias*, und verschiedene Organe vom Rochen untersucht und überall Harnstoff in reichlicher Menge gefunden, während wir denselben in Knochenfischen, sowie im Stör und in der Pricke, welche den Plagiostomen am nächsten stehen, nicht nachweisen konnten. Es schien sich hieraus die interessante Thatsache zu ergeben, dass der Stoffwandel in den Plagiostomen durchaus verschieden sei von dem aller übrigen

Fische, und der Gegenstand war wichtig genug, um zu weiteren Untersuchungen aufzufordern.

Im Winter vorigen Jahres fand ich auf einer Tafel ein grosses Exemplar von *Raja clavata*, das in Marseille gefangen und bei grosser Kälte nach Zürich gesandt worden war. Da die bisher untersuchten Plagiostomen sämmtlich aus der Nordsee stammten, so bemühte ich mich die Organe dieses Thieres zu erhalten, konnte aber nichts weiter auftreiben als einen Theil des Salzwassers, worin der Fisch gekocht war. Erkaltet bildete dasselbe eine dicke Gallerte, die beim Erwärmen wieder zerfloss. Durch wiederholtes Abdampfen und Extrahiren der Rückstände mit absolutem Weingeist gelang es, das in sehr reichlicher Menge vorhandene Kochsalz nebst Leim und den grössten Theil der Extractivstoffe abzuscheiden. Um auch beigemengtes Fett zu beseitigen, wurde der Verdampfungsrückstand in Wasser aufgenommen, filtrirt und zum Syrup verdunstet. Auf Zusatz von Salpetersäure erstarrte derselbe sogleich zu einem dicken Brei von krystallinischem salpetersauren Harnstoff, aus welchem durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt reiner Harnstoff gewonnen wurde.

Später erhielt ich von Havre ein grosses Exemplar von *Raja Batis*, von welchem ich ausser einer grösseren Portion Muskelfleisch auch Kiemen, Herz, Leber, Milz, Nieren, Pancreas, Hoden und die Augenflüssigkeit nebst Linsen in Untersuchung nahm. Die Untersuchung wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie in der frühern Abhandlung angegeben ist. Ueberall, auch in den Augen, fand sich Harnstoff in kolossaler Menge, und begleitet von den schon früher erwähnten Stoffen. Von Harnsäure war keine Spur nachzuweisen. Kreatin wurde nicht nur im Muskelfleisch sondern auch im Herzen und in den Kiemen vorgefunden; es war im Muskelfleisch von einem andern schwer löslichen Körper begleitet, der durch salpetersaures Quecksilberoxyd in weissen Flocken gefällt wurde, und ebenfalls mit Silber, bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak eine Verbindung bildete. Möglicher Weise konnte daher dieser Körper Allantoin sein. — Die Ausbeute,

welche ich an Scyllit hauptsächlich aus der Leber erhielt, war für eine Elementaranalyse nicht ausreichend.

Endlich wurde ich noch durch die Güte des Herrn Prof. Lessona in Genua in den Stand gesetzt, zwei Zitterrochen, *Torpedo ocellata* und *marmorata*, zu untersuchen. Es waren junge Exemplare von etwa 3" Breite und 4—5" Länge, die mir in Weingeist zugesandt wurden. Der Weingeist hatte alle Organe durchtränkt, und da somit eine gesonderte Untersuchung derselben zu keinem Resultat führen konnte, so wurden die Objecte zusammen mit Glaspulver zerrieben, mit Weingeist extrahirt, und mit dem weingeistigen Auszuge, wie früher angegeben, verfahren. Auch hier war Harnstoff in reichlicher Menge vorhanden.

Obwohl somit für 6 Fische aus der Abtheilung der Plagiostomen (*Scyllium canicula, Spinax Acanthias, Raja Batis, R. clavata, Torpedo marmorata* und *T. ocellata*) das Vorkommen von Harnstoff nachgewiesen wurde, so ist es doch wünschenswerth, dass die Untersuchung damit noch nicht als beendet angesehen wird, denn die Zahl der hierhergehörigen Fische ist ziemlich ansehnlich. Für mich ist aber die Herbeischaffung von weiterem Material zu schwierig, und ich muss daher die Fortsetzung der Untersuchung andern Chemikern überlassen, deren Wohnort dazu geeigneter ist als der meinige. Ganz besonders dürfte dabei auf Sarkosin Rücksicht zu nehmen sein, denn da sich in den Rochen keine Spur von Harnsäure findet, so ist es am wahrscheinlichsten, dass der Harnstoff durch weitere Zersetzung des Kreatins gebildet wird, dass sich dieses unter Aufnahme von Wasser in Harnstoff und Sarkosin spaltet:

$$\underbrace{C_8H_9N_3O_4}_{\text{Kreatin.}} + 2HO = \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}} + \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Sarkosin.}}.$$

Sollte sich der oben erwähnte, durch Quecksilber und Silber fällbare Körper in der That als Allantoin erweisen, so könnte allerdings auch von diesem der Harnstoff herstammen, indem es unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff in Kohlensäure und Harnstoff zerfiele.

XIV.

Notizen.

1) *Ueber die Galle der Sumpfschildkröte (Terrapin).*

Um die von Strecker gefundene Thatsache, dass die Galle der Seefische als Basis der Salze hauptsächlich Kali enthält, während die Ochsengalle reich an Natronsalz ist, auch an andern Thieren zu prüfen, hat Ch. Wetherill die Galle von *Emys* untersucht und zwar eines Exemplars *Emys geographica*, Süsswasserschildkröte aus Susquehannah, und von *Emys insculpta*, Salzwasserschildkröte, beide Weibchen, im Winterzustand.

Die erstere, *Em. geogr.*, wog 9¼ Pfd. ungekocht. Ihre Gallenblase war von der Grösse einer mittleren Malagatraube und hinterliess bei 100° getrocknet 0,6 Grm. eines tief gelblich-braunen süss adstringirenden Rückstandes. Dieser löste sich theilweis in starkem Alkohol mit neutraler Reaction, und die Lösung gab nach Zusatz von Aether nur einen geringen Niederschlag. Die ätherische Flüssigkeit reagirte auf Pettenkofer's Probe deutlich.

Nach Verdampfen und Einäschern der ganzen Masse ergab sich 5,5 p. C. von der trocknen Galle an farbloser Asche, welche zu einem durchsichtigen Tropfen schmolz, mit Säuren aufbrauste und vorwiegend Kali, aber auch nicht unbeträchtliche Mengen Natronsalze enthielt.

Die zur Speise sehr geschätzte *Em. insculpta* hatte einen obern Schild von 6 Zoll Länge. Die Galle lieferte bei 100° getrocknet 0,103 eines grünen in Alkohol löslichen Rückstandes, der sich wie der vorige verhielt. Er betrug 6,3 p. C. vom Gewicht der trocknen Masse und schien Natron und Kali in gleichen Verhältnissen wie der ersterwähnte zu enthalten.

---

2) *Analysirmethode der Superphosphate.*

Das gewöhnliche Verfahren, die Superphosphate des Kalks, einen beliebten Handelsartikel, zu analysiren, ist

nach Völcker (*Report of the British Assoc. at Dublin.* 1857. *p.* 60) ungenau.

Durch Behandlung mit siedendem Wasser erfährt man nicht die in Wasser lösliche Menge Biphosphat, weil diese dadurch zersetzt wird.

Die organischen Substanzen und Ammoniaksalze als Glühverlust zu bestimmen, geht nicht an, weil beim Glühen auch Schwefelsäure entweicht.

Die Alkalien als schwefelsaures Natron in Rechnung zu stellen, ist nicht richtig, da die Superphosphate meistens eine beträchtliche Menge Kochsalz enthalten.

Der Verf. empfiehlt daher folgende Methode: Wasser und Stickstoff bestimmt man wie gewöhnlich. 30—35 Grain Superphosphat werden mit je 2 Unzen Wasser 3—4 mal erschöpft und nachher mit hinreichendem Wasser ausgekocht, um eine starke Gypslösung zu erhalten.

Das Unlösliche wird auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen und dann mit Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat vom Niederschlag fällt man mit oxalsaurem Ammoniak.

Die wässrige Lösung wird unter Salzsäurezusatz eingedampft, mit Ammoniak gefällt und das Filtrat vom Niederschlag mit oxalsaurem Ammoniak. Im Filtrat von letzterem Niederschlag sucht man die Alkalien.

Die Phosphatniederschläge müssen für sich genau untersucht werden.

---

3) *Antimonkupfernickel als Hüttenproduct.*

Im Bleistein der Hütten von Ems und Holzappel fand Sandberger schon 1851 ein krystallisirtes Product von den Eigenschaften des natürlichen Antimonnickels, später begegnete dasselbe Hausmann in den Bleisteinen der Frankenscharner Hütte und neuerlich fand es Sandberger (Pogg. Ann. CIII, 526) im Bleistein der Münsterthaler Hütte im badischen Oberlande. Ausser in Ems, wo Nickelarsenglanz mit den Bleisilbererzen bricht, musste der Nickelgehalt vom Eisenkies herrühren. In später unter-

suchten Bleisteinen aus Holzappel (?) fand der Verf. das fragliche Mineral in rhombischen Prismen mit tafelartigem Habitus, sehr dünn, blassviolett, von ausgezeichnetem Metallglanz und 8,004 spec. Gew.

Die quantitative Analyse, welche R. Müller ausgeführt hat, lieferte nach Entfernung des anklebenden Schwefelbleis mittelst concentrirter kochender Salzsäure, folgende Zusammensetzung:

		Berechnet nach $Ni_2Cu_6Sb_3$.
Antimon	58,57	59,08
Kupfer	32,73	31,23
Nickel	8,97	9,69
	100,27	

Die Trennung des Antimons und Kupfers vom Nickel geschah in der salpetersalzsauren Lösung nach Zusatz von Weinsäure mittelst Schwefelwasserstoff, die Scheidung des Schwefelantimons von Schwefelkupfer mittelst Schwefelkalium. Auf die gewöhnliche Art wurde ein Theil des gewogenen Schwefelantimons in rauchender Salpetersäure und Salzsäure gelöst und der Schwefelsäuregehalt bestimmt. Kupfer und Nickel bestimmte man nach bekannten Methoden.

---

4) *Miaskit, ein pseudomorphes Mineral.*

Das von Dufrénoy als Dolomit betrachtete, unter dem Namen Miaskit versendete Mineral ist nach A. Gages (Philos. Mag. XV. No. 99. p. 180) ein pseudomorphosirter Tremolith, der mit Inkrustationen von Dolomit und kohlensaurem Kalk überzogen ist. Wenn die letztern durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure weggenommen sind, so bleibt ein parallel faseriger Rückstand, der dem Ganzen das Ansehen von fossilem Holz verschafft.

Die Analyse gab in 100 Th.:

$\dot{C}a\ddot{C}$	57,483
$\dot{M}g\ddot{C}$	40,510
Organ. und Wasser	0,239
Asbestskelett	1,595
	100,202

Das Asbestskelett bestand in 100 Th. aus

$\dddot{Si}$	68,181
$\dot{Mg}$	28,909
$\dddot{Al}$	2,181
	99,271

Vergleicht man diese Zahlen mit denen v. Bondorf's für den Tremolith von Wermland, und rechnet letztere um, unter der Voraussetzung, dass aller Kalk entfernt sei, so ergiebt sich ein mit der obigen Analyse ziemlich übereinstimmendes Resultat, nämlich:

	Tremolith. Gefunden.	Umgerechnet.	Asbestskelett.
$\dddot{Si}$	59,75	69,565	68,181
$\dot{Ca}$	14,11	—	—
$\dot{Mg}$	25,00	29,107	28,909
$\dot{Fe}$	0,50	0,582	—
F	0,94	1,094	—
$\dot{H}$	0,10	0,116	—

Das ursprüngliche Mineral muss aber ein augitisches gewesen sein, wie der von Mützendorff analysirte Diopsid aus dem Zillerthal. Wenn augitische Substanzen durch kohlensäurehaltiges Wasser zersetzt werden, hinterbleibt fast der ganze Magnesiagehalt, während die Kalkerde ausgezogen wird.

Ob viele der fasrigen Dolomitvarietäten derselben Ursache ihre Entstehung verdanken?

---

5) *Essigsäure, ein Destillationsproduct des Fichtenharzes.*

Bei der trocknen Destillation des Fichtenharzes geht anfangs mit dem Terpentinöl ein saures Wasser über, welches nach Ch. Grimm (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 255) braunroth bis hellgelb, zuweilen auch farblos ist und 10—11 p. C. Essigsäurehydrat enthält. Es lässt sich daraus ein roher Bleizucker darstellen, der zwar schwer zu entfärben ist, aber durch die üblichen Umwege ein gut verkäufliches Product liefern kann.

XV.
Ueber ein neues fossiles Harz aus der Braunkohle (Krantzit).

Von

Dr. C. Bergemann.

Herrn Dr. Krantz wurden aus Nienburg bei Bernburg grosse Partien eines fossilen Harzes aus der Braunkohle von Lattorf als ein unreiner Bernstein zugesandt; die Untersuchung dieser Masse ergab aber sehr bald, dass dieselbe keinen Bernstein bildet, sondern aus einem bisher nicht beschriebenen fossilen Harze besteht. Ich erlaube mir für dieses Product der Braunkohlenflora, welches, wie schon so manches andere Mineral, durch die Bemühung des Herrn Dr. Krantz in die Wissenschaft eingeführt wird, den Namen *Krantzit* in Vorschlag zu bringen, und theile in den folgenden Zeilen die Resultate meiner Untersuchung in so weit mit als durch diese dieses Harz als ein bisher nicht beschriebenes neues constatirt wird.

Das Harz findet sich an dem angegebenen Orte nicht selten und zwar in kleinen Körnern bis zu faustgrossen Stücken. Alle zeigen in ihrer Form, dass sie sich im flüssigen Zustande befunden haben müssen. Sie sind abgerundet, meist länglich, an der Oberfläche mit Höhlungen erfüllt und mit grossen tropfenförmigen Auswüchsen bekleidet, die nur durch das Zusammenkleben vieler kleiner Tropfen entstanden sein können, so, dass die einzelnen Stücke gleichsam ein stalaklitenartiges Ansehen erhalten. Frisch gegraben soll die Masse ziemlich weich sein und an der Luft erst mehr erstarren. Die einzelnen Stücke sind äusserlich gelblich, braun bis schwarz und enthalten mehr oder weniger erdige Theile oder Braunkohle eingeklebt.

Die reinsten Exemplare sind mit einer gelben Rinde bedeckt, die sich bis auf eine verschiedene Tiefe erstreckt; bei weniger reinen liegt in dieser gelben Kruste ein röthliches oder braunes durchsichtiges und stark glänzendes

Harz ungleichförmig verbreitet und bei den unreinsten, die äusserlich tief braun oder schwarz sind, zeigt sich das eigenthümliche Harz erst als Kern, wenn die Exemplare durchschnitten werden. Diese dünne und undurchsichtige gelbe Rinde, mit der die reineren Stücke bedeckt sind, möchte mit anderen fossilen Harzen verglichen, am meisten an den von Herrn Schrötter untersuchten Retinit von Walchow, Herrn Haidinger's Walchowit, erinnern; sie besitzt aber nicht den Fettglanz desselben und hat eine grössere Sprödigkeit, so, dass sie mit dem Hammer leicht und meist ziemlich vollständig von der Harzmasse abgesprengt werden kann. Diese äussere Rinde bildet wahrscheinlich nur ein Product der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft auf das Harz; sie zeigt sich auch da am stärksten, wo diesen ein tieferes Eindringen durch Höhlungen der Masse gestattet ist.

Den Hauptbestandtheil des Harzes bildet eine durchscheinende in dünnen Schichten fast durchsichtige Masse von lichtgelber oder grünlicher Farbe, die an einzelnen wenigen Stellen ins Röthliche und Bräunliche übergeht und hier einen grösseren Glanz als an den gelblichen Theilen zeigt. Das Harz ist so weich, dass es leicht Eindrücke annimmt und sich schneiden lässt, dabei elastisch und von grossem Zusammenhange; einen eigenthümlichen Geruch besitzt es nicht, sein spec. Gew. = 0,968, das der gelblichen Theile dagegen, welche den Ueberzug bilden, = 1,002.

Bei 225° fängt das Harz an zu schmelzen ohne Veränderung der Farbe, bei 270° bilden sich vorübergehend in der Retorte weisse Dämpfe, dagegen bei 288° ist es erst vollständig dünnflüssig und fängt an sich braun zu färben; bei ungefähr 300° destillirt ein bräunliches Oel von höchst widerlichem und penetrantem Geruch über; ein förmliches Sieden unter schnellerer Zersetzung tritt dagegen erst bei 375° ein, wobei sich die gewöhnlichen gasförmigen Zersetzungsproducte der Harze bilden und zugleich ein eigenthümliches Oel von brauner Farbe entsteht, indem nur sehr wenige Theile von theerartiger Consistenz sich zeigen. Wird das Harz geschmolzen, so bleibt es auch bei abneh-

mender Temperatur lange flüssig oder wenigstens doch weich, erstarrt aber bei Berührung mit kalten Körpern augenblicklich. Beim Anzünden verbrennen die durchsichtigen reinen Stücke des Harzes mit starkleuchtender viel Russ absetzender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

In seinem Verhalten gegen Auflösungsmittel zeigt der Krantzit die meiste Aehnlichkeit mit dem Retinit von Walchow, indem er den meisten derselben mit grosser Hartnäckigkeit widersteht. Durch anhaltendes Digeriren mit Aether werden nur 6 p. C. gelöst, reiner Alkohol nimmt nur gegen 4 p. C. auf, verdünnter noch weniger. Bei der Behandlung der Masse mit Petroleum, Terpentinöl, fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. werden nur Spuren gelöst, dagegen schwillt das Harz in diesen zu einer durchsichtigen hellgelben, elastischen Masse an. Alkalien lösen es ebenfalls nicht; durch concentrirte Schwefelsäure dagegen wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit gelöst, welche durch Wasser gefällt wird.

Wenn aber der Krantzit bis zu anfangendem Schmelzen erhitzt war, so lassen sich verschiedene Harze theils durch Behandlung mit Aether, theils durch Alkohol daraus ausziehen. Dieser nimmt nur den geringeren Theil derselben auf, und die farblose Auflösung wird schon durch wenige Tropfen Wasser milchig, vollständig aber wird aus dieser Auflösung das Harz durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Der längere Zeit mit siedendem Alkohol behandelte Rückstand, der den Hauptbestandtheil des Harzes ausmacht, löst sich mit schwach gelblicher Farbe in Aether vollständig. Wird diese Auflösung auch noch so langsam verdunstet, so hinterbleibt ein bräunlicher Rückstand, an dem ich durchaus nichts Krystallinisches bemerken konnte. Derselbe ist bei 0° spröde und leicht zu pulvern, fängt bei + 12° dagegen schon an zu erweichen und wird bei gesteigertem Erwärmen mit zunehmender Weichheit elastisch wie Kautschuk, *bis er* bei 150° schmilzt. Seine Auflösung

reagirt schwach sauer und wird durch Alkohol gefällt, jedoch nicht vollständig.

Die Reihe der Elementaranalysen von Harzen ist von Herrn Prof. Landolt auch durch die Untersuchung dieses Haupttheils des Krantzits vervollständigt worden.

0,3997 Grm. gaben 1,1615 Grm. Kohlensäure = 79,25 p. C. C.

0,3745 Grm. Wasser = 10,41 p. C. H.

Demnach ist die Zusammensetzung:

C	79,25
H	10,41
O	10,34
	100,00

Hiernach würde dieses Harz zu der so verbreiteten Classe derjenigen von Formel $C_{40}H_{30}O_4$, $C_{40}H_{31}O_4$, $C_{40}H_{32}O_4$, gehören und die angegebene procentische Zusammensetzung fast ganz $C_{40}H_{31}O_4$ entsprechen, nach der ebenfalls ein im Mastix vorkommendes Harz zusammengesetzt ist. Indessen nimmt Herr Schrötter*) bei der grossen Uebereinstimmung in der procentischen Zusammensetzung für dieses wie für den Bernstein, im Ganzen analysirt, die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ an, welche auch nach Herrn H. Rose dem Elemiharz zukommt, während die Zusammensetzung des Retinits der Formel $C_{12}H_{18}O$ entsprechen würde.

Unter den Destillationsproducten konnte ich weder Bernsteinsäure noch Ameisensäure bemerken, welche letztere Herr Schrötter unter denen des Retinits aufgefunden hat. Das Oel, welches ich erhalten habe, war höchst stinkend, ähnlich dem rohen Bernsteinöl, aber penetranter und ebenfalls von bräunlicher Farbe. Bei wiederholter Rectification desselben hinterblieb eine braune theerartige Masse, während das nun übergehende Oel farblos war, in seinem Geruch jetzt mehr an das erinnert, was durch Destillation aus bituminösen Schiefern erhalten wird; es blieb auch in der Kälte flüssig und enthielt keinen Sauerstoff, wenigstens wurden glänzende Kaliumkügelchen in demselben selbst nach längerer Zeit nicht verändert.

---

*) Poggendorff's Ann. LIX, 73.

Der Krantzit ist also vom Walchowit durch sein specifisches Gewicht, Durchscheinenheit, Weichheit, verschiedenen Grad der Schmelzbarkeit und eben so in der Zusammensetzung verschieden, Eigenschaften, die ihn auch sogleich vom Bernstein unterscheiden lassen.

Bonn, den 9. Jan. 1859.

XVI.
Krystallisirtes baldriansaures Atropin.

Von

Hermann Callmann in Darmstadt.

Seit einigen Jahren wird in Frankreich ein Präparat verkauft und in der Medicin angewendet, welches man baldriansaures Atropin nennt.

Dieses Product ist amorph, pulverförmig, gelblich, haftet an den Fingern wie leicht befeuchtetes arabisches Gummi und ist nur unvollständig in Wasser löslich. Uebergiesst man dieses Pulver mit Wasser, so bleibt ein Theil auf dem Boden des Gefässes, während ein andrer Theil in Lösung tritt und der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe verleiht. Der unlösliche Theil besteht aus unverbundenem Atropin. Die Lösung reagirt alkalisch und enthält baldriansaures Atropin, wenigstens besitzt sie die charakteristischen Reactionen des Atropins und der Baldriansäure. Jedoch sind die Reactionen, welche diese Flüssigkeit darbietet, bei weitem nicht so ausgesprochen als diejenigen eines anderen Atropinsalzes. Es scheint, dass dieses Pulver aus einem Gemenge von freiem, theilweise zersetztem Atropin und baldriansaurem Atropin besteht. Meine Versuche ergaben als Resultat, dass die Quantität des Atropins, welches in diesem Pulver enthalten ist, zwischen 70—90 p. C. schwankt. Bedenkt man nun, dass eigentlich nur dasjenige Atropin sich löst, welches mit der Baldriansäure chemisch verbunden ist, *so ergiebt sich*, dass dieses unter dem Namen

„baldriansaures Atropin" angewandte Pulver ein nur schlecht definirtes Product ist, und desshalb unter die unzuverlässigen und gefährlichen Arzneimittel gerechnet werden muss.

In Deutschland scheint noch immer dem von Dr. Michéa empfohlenen Syrup aus baldriansaurem Atropin der Vorrang eingeräumt zu werden. Miette hat für die Bereitung dieses Syrups im Jahre 1857 ein Verfahren veröffentlicht, nach welchem er das baldriansaure Atropin im Zustande vollkommener Reinheit erhalten haben will. Die Beschreibung dieser Methode ist auszugsweise in diesem Journal Bd. LXXIII, p. 503 mitgetheilt worden. Auch dieses Product lässt sich unmöglich als ein Arzneimiitel von bestimmter Zusammensetzung betrachten. In der That geht aus der Beschreibung, welche Miette selbst giebt, hervor, dass dieser durch Wasser verdünnte Syrup einen nur unbedeutenden Niederschlag mit Galläpfeltinctur erzeugt und weder durch Goldchlorid noch durch Jodtinctur gefällt wird. Diese letzteren verneinenden Reactionen beweisen hinlänglich, dass dieser Miette'sche Syrup eine nur sehr geringe Menge Atropins enthält, oder auch, dass dieses Alkaloid durch die Zubereitung verändert worden ist: In allen Fällen muss dieses Product als ein unzuverlässiges Arzneimittel betrachtet werden.

Ich habe mich in der chemischen Fabrik des Herrn Dorvault zu Paris während längerer Zeit mit der Zubereitung des erwähnten Salzes beschäftigt, und es ist mir gelungen, das baldriansaure Atropin in krystallisirter Form zu erhalten.

Das krystallisirte Salz besteht aus leichten, vollkommen weissen Krusten. Die Krystalle sind deutlich gebildet und scheinen dem rhombischen System anzugehören. In Folge der gütigen Erlaubniss des Herrn Prof. Würtz konnte ich die Elementaranalyse in dessen Laboratorium ausführen. Ich gebe hier die Resultate zweier Analysen des unter der Luftpumpe, bei gewöhnlicher Temperatur, ausgetrockneten Salzes.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C	66,40	66,20	66,00
H	8,90	8,81	8,50
O, N	24,70	24,99	25,50
	100,00	100,00	100,00

Die bekannten Formeln des Atropins und der Baldriansäure erlauben mir die folgende Formel für das baldriansaure Atropin aufzustellen:

$$C_{10}H_9O_3, C_{34}H_{23}NO_6 + 2HO.$$

Die Bestimmung des Krystallwassers auf directem Wege ergab keine Resultate.

Wenn man nun bedenkt, dass das von mir erhaltene Salz nach obiger Analyse ein genau definirtes baldriansaures Atropin ist, wenn man ferner bedenkt, dass es in Wasser leicht löslich ist, während das reine Alkaloid diese letztere Eigenschaft so zu sagen *nicht* besitzt, so wird man zu der Ueberzeugung gelangen, dass für den medicinischen Gebrauch das gefundene Salz den gegenwärtig angewandten Mischungen vorzuziehen ist.

Das frisch bereitete Salz ist farblos, durchsichtig und bricht stark das Licht. Die Krystalle verlieren jedoch bald ihre Durchsichtigkeit, verändern sich hingegen nicht, wenn sie in einem gut verschlossenen Glase bei einer mittleren Temperatur unter +20° C. aufbewahrt werden. Bei einer Temperatur von über +20° C. erweichen sie und schmelzen bei 42° C., indem sie einen farblosen Syrup bilden, welcher, selbst stark abgekühlt, die Eigenschaft wieder festzuwerden verloren hat, jedoch mit Wasser verdünnt alle Reactionen des krystallisirten baldriansauren Atropins besitzt. Es ist diess eine einfache Abänderung des physikalischen Zustandes, da ein Wasserverlust nicht Statt zu haben scheint. Bei dieser Temperatur besteht also das Salz noch unzersetzt; bei 100° C. jedoch verliert es den grössten Theil seines Krystallwassers und bei 120° C. entwickeln sich Baldriansäuredämpfe. Wird das Salz in einer auf der einen Seite zugeschmolzenen Röhre noch weiter erhitzt, so verlieren die Dämpfe ihre saure Reaction und geben, verdichtet, eine gelbliche Flüssigkeit

von stark alkalischer Reaction, welche den Geruch einer flüchtigen Base besitzt.

An freier Luft macht die Kohlensäure eine gewisse Menge Baldriansäure frei, welcher Vorgang sich leicht durch den Geruch kund giebt. Ist die Atmosphäre sehr feucht, so zerfliessen die Krystalle zu einem Syrup, der sich unter dem doppelten Einfluss des Lichts und der Luft schnell hellgelb färbt. Eine Lichtentwickelung durch Zerreiben von 2 Grm. krystallisirtem baldriansauren Atropin im Dunkeln konnte ich nicht wahrnehmen.

Das krystallisirte baldriansaure Atropin ist in Wasser äusserst löslich. Die Reaction der Lösung ist schwach alkalisch. Fast ebenso löslich ist es in Alkohol; in Aether löst es sich schwieriger. Die ätherische Lösung reagirt neutral. In wenig Wasser oder Alkohol aufgelöst, hat es die Consistenz eines dicken Syrups. Weder die wässrigen noch alkoholischen Lösungen, in welche Bedingungen man sie auch setze, krystallisiren.

Durch eine Auflösung von 1 Theil krystallisirten baldriansauren Atropins in 25 Theilen Wassers erhielt ich folgende Reactionen.

1) Kalilauge oder Ammoniak geben einen weissen pulverförmigen Niederschlag.

2) Galläpfeltinctur fällt die Lösung weiss und reichlich; der Niederschlag haftet stark an den Glaswänden und besitzt alle Eigenschaften des gallusgerbsauren Atropins.

3) Jodtinctur erzeugt einen kermesfarbenen Niederschlag.

4) Goldchlorid giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag. Operirt man selbst im Dunkeln, so bedecken sich dennoch die Glaswände mit einer dünnen Goldschichte. Die reducirende Wirkung der Baldriansäure verursacht diese Erscheinung.

5) Platinchlorid giebt einen isabellfarbigen pulverförmigen Niederschlag, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaft besitzt an den Fingern zu kleben.

6) Eine Chromsäurelösung erzeugt in obiger Atropinlösung einen harzartigen, gelblichen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist.

7) Eine Lösung von saurem chromsauren Kali in verdünnter Schwefelsäure erzeugt jedoch keinen Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich grün.

8) Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen weissen, in einer grösseren Menge Wasser löslichen Niederschlag. Sehr leicht löst sich letzterer in Salpetersäure.

9) Verdünnte Säuren entwickeln Baldriansäuregeruch.

10) Weder Ferrocyankalium noch Ferridcyankalium, noch Schwefelcyankalium oder Chlorbaryum erzeugen die geringste Trübung.

11) Das krystallisirte baldriansaure Atropin entwickelt mit Kalilauge erhitzt ammoniakalische Producte. Schon in der Kälte färbt es sich durch Salpetersäure gelb. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Salz geröthet, jedoch erfolgt die Einwirkung nur langsam. Chlorwasser reagirt nur schwach, indem sich die Flüssigkeit gelb färbt.

Darstellung des krystallisirten baldriansauren Atropins.

Um das krystallisirte baldriansaure Atropin zu erhalten, werden zunächst einerseits Baldriansäure mit 2 Th. Aether verdünnt und andererseits Atropin, *getrennt*, auf eine Temperatur von 0° abgekühlt. Hierauf mischt man die Substanzen schnell in einem ebenfalls auf 0° abgekühlten Mörser. Enthält nun die Mischung gleiche Aequivalente Säure und Alkaloid, so wird das Atropin vollständig gelöst und man erhält einen farblosen Syrup. Man fügt alsdann eine Quantität rectificirten Aether (60° Cart.) hinzu, die an Gewicht das fünffache des angewandten Atropins beträgt, giesst die nöthigenfalls filtrirte Lösung in einen gut zu verschliessenden Probecylinder und setzt dieselbe einer Temperatur von —10° C. aus. Die ersten Krystalle bilden sich nach Verlauf einer Viertelstunde und die Krystallisation ist nach ungefähr 2 Stunden beendigt. Die Krystalle werden nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit etwas absolutem Aether gewaschen. Die ätherischen Mutterlaugen enthalten noch eine geringe Menge des baldriansauren Atropins in Auflösung.

XVII.
Ueber die Arsenmethyle.

Aus neuen Untersuchungen über die Verbindungen des Arsens mit Methyl, welche A. Baeyer angestellt hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 257), lässt sich nach dem Verf. der Schluss ziehen, dass „aus jedem Gliede der Stammreihe (der Reihe der Chloride) einander parallel laufende Reihen von Verbindungen sich ableiten lassen, die durch ein Radical zusammengehalten werden, dessen Basicität ausgedrückt wird durch die Anzahl der Chloratome, mit denen dasselbe in der Stammreihe verbunden war". Darnach ist das Arsenmonomethyl in der Verbindung mit 2 Atomen Chlor und in den aus diesem Bichlorid derivirenden anderweitigen Verbindungen ein zweiatomiges Radical, dagegen in dem Tetrachlorid und in der Säure ein vieratomiges; das Arsenbimethyl existirt als einatomiges und dreiatomiges Radical; das Arsentrimethyl als zweiatomiges; das Arsentetramethyl als einatomiges.

Den Ausgang für seine Untersuchungen hat der Verf. im Kakodyloxyd (Arsenbimethyloxyd) und dessen Darstellung nach Bunsen's Methode gewählt (s. dies. Journ. X, 473). Aus dem einmal rectificirten Rohproduct wurde mittelst Quecksilberoxyd die Kakodylsäure dargestellt und aus dieser die Chlorverbindungen.

Um die rationelle Zusammensetzung der Kakodylsäure (Arsenbimethylsäure) vom Standpunkt der neuerdings üblichen Anschauungsweise aus zu erforschen, liess der Verf. Phosphorchlorid auf dieselbe einwirken. Es bildete sich das sogenannte Kakodylsuperchlorid (Arsenbimethyltrichlorid $(C_2H_3)_2AsCl_3$) und daraus folgt, dass im Radical der Kakodylsäure kein Sauerstoff enthalten sei. Die Reaction war: $As(C_2H_3)_2O_3\dot{H}$ und $2PCl_5 = As(C_2H_3)_2Cl_3$, HCl und $2.PO_2Cl_3$. Das Radical in der Säure ist demnach $As(C_2H_3)$ und dieselbe besteht auf den Typus Wasser bezogen aus 4 Atomen Wasser, in denen 3 Atome H durch das dreiatomige Radical ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}As(C_3H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$. Da-

-mit stehen auch die anderen Thatsachen in Uebereinstimmung, nämlich die Entstehung des Kakodylsuperchlorids aus dem Kakodylchlorür durch einfache Addition der Chlorelemente und die Entstehung des basischen Kakodylsuperchlorids aus dem Kakodylsuperchlorid. Der Verf. parallelisirt die genannten Verbindungen des Arsenbimethyls mit Gliedern aus der Reihe des Radicals C_6H_5 und zwar

					Typus.
a) Kakodylsäure	$\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$	mit	Propionsäure	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.\end{matrix}\right.$
b) Basisches Kakodylsuperchlorid	$\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix}$	mit	Monochlorhydrin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.\\H\ Cl.\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.\end{matrix}\right.$
c) Kakodylsuperchlorid	$As(C_2H_3)_2Cl_3$	mit	Trichlorhydrin	$C_6H_5Cl_3$	$\left\{\begin{matrix}HCl.\\HCl.\\HCl.\end{matrix}\right.$

In der Reihe der Phosphorverbindungen entspricht a) der Metaphosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$, und c) dem Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3.

Da das basische Kakodylsuperchlorid ein Mittelglied zwischen der Säure und dem Endproduct, dem Superchlorid, ist, so versuchte der Verf., ob sich nicht auch das andere Mittelglied, welches dem Dichlorhydrin entsprechen würde, darstellen liesse. Aber vergeblich. Durch lange Behandlung der Kakodylsäure mit trocknem Chlorwasserstoff trat schliesslich Spaltung in Chlormethyl, Wasser und Arsenmonomethylbichlorid ein $As(C_2H_3)_2\dot{H}O_3$ und $3HCl$ $= C_2H_3Cl, 4\dot{H}$ und $As(C_2H_3)Cl_2$.

In Bezug auf das Experimentelle, wodurch die vorstehenden Resultate gewonnen wurden, ist Folgendes herauszuheben.

Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Kakodylsäure ist so heftig, dass zu ersterem, welches sich unter wasserfreiem Aether befindet, die gepulverte Säure

n kleinen Portionen hinzuzusetzen ist. Die gewünschte Verbindung scheidet sich in kleinen Blättchen aus, die mit Aether ausgewaschen werden. Wegen der ungemein leichten Zersetzbarkeit des auf diese Art gewonnenen Superchlorids lieferten die Analysen sehr grosse Schwankungen. Weit beständiger ist dasjenige Kakodylsuperchlorid, welches durch Einwirkung von Chlor auf Kakodylchlorür $As(C_2H_3)Cl$ gewonnen wird. Letzteres wurde aus dem Kakodyloxyd mittelst rauchender Salzsäure und Quecksilberchlorid dargestellt. Da das Kakodylchlorür in Chlorgas sich entzündet, so mischt man es mit Schwefelkohlenstoff und leitet auf die Oberfläche der kalt gehaltenen Mischung Chlor. Die auf diese Art erhaltenen Krystalle von Superchlorid halten sich lange Zeit bei mittlerer Wärme, und daher stimmen die Zahlen ihrer Analyse besser mit der Rechnung überein. Bei $+40$ bis 50^0 verwandelt es sich unter Aufschäumen in Methylchlorürgas und *Arsenmonomethylbichlorid* $As(C_2H_3)_2Cl_3 = C_2H_3Cl$ und $As(C_2H_3)Cl_2$.

Diese zuletzt genannte Verbindung ist eine farblose schwere Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 133^0 Siedepunkt, raucht nicht an der Luft, löst sich ziemlich in Wasser und bildet sich auch wahrscheinlich bei der Zersetzung des Kakodylsuperchlorids durch Alkohol und bei der Destillation des basischen Superchlorids, wenigstens ist die Zusammensetzung des kakodylsauren Kakodylchlorids nahe übereinstimmend mit der eines Gemenges von Kakodyloxyd und Arsenmonomethylbichlorid, und bei Destillation desselben mit wasserfreier Phosphorsäure geht das Arsenmonomethylbichlorid rein über. Das Bichlorid ist von entsetzlicher Einwirkung auf die Schleimhäute. Augen, Nase und auch das Gesicht schwellen von seinen Dämpfen auf und bis in den Schlund hinab zieht sich ein bohrender Schmerz. Die Analyse von Producten dreierlei verschiedener Bereitung führte zu der Formel $As(C_2H_3)Cl_2$.

							Berechnet.
C	7,35	7,21					7,45
H	1,97	1,90					1,86
Cl	—	—	43,6	43,6	42,8	44,06	44,1
As	—	—					46,6

Durch Einwirkung von Chlor auf das mit Schwefelkohlenstoff gemischte Arsenmonomethylbichlorid bei —10° erhält man grosse Krystalle, welche wahrscheinlich das Tetrachlorid jener Base sind, aber bei 0° sich schon in Chlormethyl und Chlorarsen zerlegen. Bildung und Zersetzung veranschaulichen sich so:

$$As(C_2H_3)Cl_2 \text{ und } Cl_2 = As(C_2H_3)Cl_4;\ As(C_2H_3)Cl_4 = C_2H_3Cl \text{ und } AsCl_3.$$

Wenn die Mischung von Chlorkakodyl und Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt wird, scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver aus, wahrscheinlich das Chlorobromid $As(C_2H_3)_2ClBr_2$; es zersetzt sich aber sehr schnell unter Entwickelung von Methylbromürgas. Die Flüssigkeit enthält nicht, wie man demgemäss erwarten sollte, das Chlorobromür des Arsenmonomethyls, sondern wahrscheinlich Zersetzungsproducte davon, wenigstens konnte bei der Destillation keine bestimmte Verbindung erhalten werden.

Arsenmonomethylsulfid scheidet sich bei Behandlung des entsprechenden Chlorids als eine farblose halbflüssige Masse aus, die nach einiger Zeit erstarrt und in Wasser völlig unlöslich ist. [$As(C_2H_3)Cl_2$ und $2HS = As(C_2H_3)S_2$ und $2HCl$.] Aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff krystallisirt dieses Sulfid in Blättchen oder Säulen. Es löst sich ziemlich gut in Alkohol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 110°, bleibt aber nach dem Erkalten oft lange flüssig; ist luftbeständig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Schwefelarsen. Es riecht nach *Asa fötida*. Seine alkoholische Lösung fällt aus Silber-, Kupfer-, Blei-, Platin- und Quecksilberoxydulsalzen Schwefelmetall, aus Quecksilberchlorid ein weisses Pulver.

Arsenmonomethyloxyd entsteht aus dem Bichlorid nicht durch Zersetzung mit Kalilauge (dabei bildet sich Kako-

dyloxyd), sondern mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss. Durch Ausziehen mit absolutem Alkohol, Abdestilliren des letztern im Kohlensäurestrom und Extraction des Retorteninhalt mit Schwefelkohlenstoff erhält man bei freiwilligem Verdunsten grosse würfelähnliche Krystalle, die bald glänzend und durchsichtig bleiben, bald schnell matt porcellanartig werden und aus $As(C_2H_3)O_2$ bestehen.

			Berechnet.
C	11,59		11,32
H	2,92		2,83
As	—	67,77	70,7

Das Arsenmonomethyloxyd riecht stark nach *Asa foetida*, hat Wachsglanz, ist langsam aber reichlich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, schmilzt bei 95° und verflüchtigt sich mit Wasser- und Alkoholdämpfen, aber nicht für sich unzersetzt, seine Dämpfe explodiren mit Luft. Mit Kalihydrat destillirt zerfällt es in arsenige Säure und Kakodyloxyd: $4As(C_2H_3)O_2 = \ddot{A}s$ und $2.(As(C_2H_3)_2O_2)$. Es scheint schwach basische Eigenschaften zu haben, denn es löst sich leicht in Säuren; von Salpetersäure wird es aber höher oxydirt, ebenso von Quecksilber- und Silberoxyd.

Arsenmonomethyljodid bildet sich am leichtesten durch Zusatz von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung des vorher erwähnten Oxyds. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei 25° schmelzen und jenseits 200° sich unzersetzt verflüchtigen. Sie sind geruchlos, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich und verwandeln sich durch Salzsäure in das Chlorid, durch Schwefelwasserstoff in das Sulfid.

Arsenmonomethylsaure Baryterde bildet sich bei Behandlung des Bichlorids mit Silberoxyd, so lange letzteres noch reducirt wird. Durch Zusatz überschüssigen Barytwassers und Einleiten von Kohlensäure, Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Auflösen in wenig Wasser und Zumischen von Weingeist erhält man das Salz in farblosen Nadeln, die aus $As(C_2H_3)Ba_2O_6 + 10\dot{H}$ bestehen, bei 100°

25,6 p. C. d. i. alles Wasser verlieren und dann in 100 Th. enthalten:

					Berechnet.
C	4,33				4,36
H	1,82				1,09
Ba	—	48,86	48,4	48,56	49,8

Die Nadeln verwittern und scheinen sich etwas zu zersetzen, da ihre Lösung stets trübe ist.

Beim Abdampfen einer concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich das wasserfreie Salz in rhombischen Krystallen aus, ebenso bei Zusatz von absolutem Alkohol zu derselben, unter dem Mikroskop sieht man die Krystalle sich in Nadeln umwandeln, indem sie Wasser anziehen. Das Salz ist durchaus unlöslich in Alkohol.

Die *Arsenmonomethylsäure* erhält man durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst kleinen Ueberschusses an Schwefelsäure. Die blättrigen Krystalle, welche die Lösung beim Verdampfen liefert, krystallisirt man aus heissem absoluten Alkohol um und erhält grosse speerförmige Aggregate kleiner Nadeln, $As(C_2H_3)H_2O_6$, von rein saurem Geschmack, die an trockner Luft beständig sind. Die Säure löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus und liefert gut krystallisirbare Salze, auch mit Ammoniak.

Diese Säure kann übrigens auch aus dem Arsenmonomethyloxyd mittelst Quecksilberoxyd bereitet werden, indem man dabei eben so verfährt wie bei der Darstellung des Barytsalzes.

Das *Silbersalz* scheidet sich durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes und Silbernitrats in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen aus $As(C_2H_3)Ag_2O_6$, die bei 100° beständig sind, bei höherer Temperatur aber stark verpuffen. An Luft und Licht schwärzt es sich erst nach längerer Zeit.

Die rationelle Zusammensetzung der Arsenmonomethylsäure kann man entweder nach dem Typus 4 Wasser oder 6 Wasser formuliren, nämlich

$$\left.\begin{matrix} As(C_2H_3)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} As(C_2H_3) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$$

im erstern Fall ist das Radical sauerstoffhaltig und ein zweiatomiges, im letztern Fall sauerstofffrei und vieratomig. Für Letzteres spricht die Function des Radicals im Tetrachlorid, wo es ebenfalls vieratomig ist, die erstere Anschauung stützt der Verf. durch einen Versuch, in welchem er das Verhältniss der Säure zu dem Oxyd mit dem der Kohlensäure zum Kohlenoxyd parallelisiren zu können meint. Er versuchte nämlich aus dem Arsenmonomethyloxyd, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mittelst Zuleiten von Chlor eine dem Phosgengas entsprechende Verbindung des Säureradicals $As(C_2H_3)O_2$ herzustellen. Die hierbei sich ausscheidende farblose Masse gestattete wegen ihrer schnellen Zersetzung zwar keine Analyse, aber der Verf. schliesst aus den Zersetzungsproducten wenigstens die ephemere Existenz eines solchen Oxychlorids $As(C_2H_3)O_2Cl_2$. Es entwickelt sich anfangs Methylchlorür, hierauf Chlorarsen und zuletzt hinterblieb arsenige Säure.

XVIII.

Zusammensetzung des Murexids.

Die bekanntlich noch offene Frage, ob das Murexid ein Amid oder ein Salz sei, hat zufolge seiner Versuche Fr. Beilstein dahin entschieden, dass es ein saures Ammoniaksalz sei (Ann. d. Chem. und Pharm. CVII, 176).

Das zu seinen Experimenten erforderliche Murexid stellte sich der Verf. aus Uramil (s. dies. Journ. XIV, 396) mittelst Quecksilberoxyd dar, eine Methode, die zwar umständlicher als die gewöhnliche ist, aber reichlichere Ausbeute liefert und grosse Sicherheit in der Ausführung gestattet. Dabei ist es zweckmässig, statt gleiche Theile beider Substanzen lieber 4 Th. Uramil auf 3 Th. Quecksilberoxyd zu nehmen. Das so gewonnene Product ist unter dem Mikroskop homogen, frei von rothen flockigen

Beimengungen und hat die Zusammensetzung $C_{16}H_8N_6O_2$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	34,18	33,80
H	3,11	2,82
N	30,35	29,58

also nahe übereinstimmend mit Fritzsche's Analyse (s. dies. Journ. XVII, 42), aber im Stickstoffgehalt sehr abweichend von Liebig-Wöhler's Zahlen. Schon Gmelin hat Fritzsche's Formel 1 Atom Sauerstoff zugelegt, und diess ist nothwendig theils wegen der Zusammensetzung der übrigen purpursauren Salze, theils wegen der Entstehung des Murexids aus Alloxantin und Ammoniak ($C_{16}H_4N_4O_{14} + 2.NH_3 = C_{16}H_8N_6O_{12} + 2\dot{H}$).

Die Differenz im Stickstoffgehalt, gegenüber Wöhler-Liebig rührt von der Methode der Analyse der letzteren her, wogegen Fritzsche und der Verf. übereinstimmende Resultate erhielten, weil Fritzsche den Stickstoff direct, der Verf. mittelst Natronkalk bestimmte.

Die Entstehung des Murexids aus Uramil und Quecksilberoxyd erläutert sich durch nachstehende Gleichung: $2.C_8H_5N_3O_6 + 2O = C_{16}H_8N_6O_{12} + 2\dot{H}$. Wenn der zeitweilige Zusatz von Ammoniak zur Flüssigkeit während des Kochens vortheilhaft für die Ausbeute ist, so glaubt diess der Verf. auf Rechnung der Löslichkeit des Uramils im Ammoniak, also innigerer Berührung mit dem Metalloxyd, setzen zu müssen.

Das Murexid ist nach dem Verf. *zweifach-purpursaures Ammoniak* mit 2 Atomen Krystallwasser, welche es über Schwefelsäure völlig verliert. Ein drittes Atom Wasser ist so innig gebunden, dass es erst mit Zersetzung des Salzes entweicht, nur beim Kalisalz lässt es sich bei 300° ohne Beeinträchtigung der andern Bestandtheile austreiben. Die bisher basisch genannten Salze sind demnach neutrale und die letzteren saure, wie das schon Prout angedeutet hat.

Die Purpursäure ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ausgeschieden aus ihren Salzen zerlegt sie sich (nach Gmelin) in Murexan und Alloxan, oder (nach dem

Verf.) in Uramil und Alloxan. Darnach ist die Zerlegung des Murexids, welches aus $(\dot{N}H_4\dot{H})C_{16}H_3N_5O_{10} + 2\dot{H}$ besteht, so zu erklären

$$(\dot{N}H_4\dot{H})C_{16}H_3N_5O_{10} + 2\dot{H} = \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan.}} + \underbrace{C_8H_3N_5O_6}_{\text{Uramil.}} + NH_3.$$

Das Auftreten von Alloxantin und Harnstoff, welches Liebig und Wöhler ausserdem beobachteten, ist eine secundäre Erscheinung, eine weitere Zersetzung des Alloxans. Das Uramil ist nach dem Verf. identisch mit dem Murexan. Mit dieser Zersetzung stimmt auch die des Murexids durch Kali und durch Schwefelwasserstoff überein. Dass man bei letzterer nicht die Bildung von Schwefelammonium nachweisen kann, liegt an der sofortigen Zerlegung des Schwefelammons durch das entstandene Alloxan. Ist die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung an der Luft vom Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs befreit, so reagirt sie neutral und giebt nach dem Eindampfen mit etwas Schwefelsäure bei Zusatz von Kalilauge Ammoniakdampf ab.

Der Verf. hat noch folgende purpursaure Salze dargestellt.

Saures purpursaures Kali, $(\dot{K}\dot{H})C_{16}H_3N_5O_{10}$, nach Fritzsche's Verfahren (a. a. O.) dargestellt, hatte dieselben Eigenschaften und bestand in 100 Th. aus

		Berechnet.
C	31,89	31,46
H	1,51	1,31
N	23,18	22,93

Das *saure Natronsalz* $(\dot{N}a\dot{H})$ $C_{16}H_3N_5O_{10}$, dargestellt durch Kochen von Murexidlösung mit salpetersaurem Natron, bildet ein rothes schwerlösliches Pulver mit 8,29 p. C. Na (berechnet 7,96 p. C.).

Das *saure Barytsalz* $(\dot{B}a\dot{H})$ $C_{16}H_3N_5O_{10}$, scheidet sich bei Zusatz von Chlorbaryum zu Murexidlösung als dunkelgrüner Niederschlag aus. Baryterdegehalt 21,27 p. C., berechnet 20,48 p. C.

Ueberschüssiges Barytwasser entfärbt Murexidlösung *fast vollständig;* aber der Niederschlag, ein sehr basisches

Salz, zersetzt sich fortwährend und die Lösung färbt sich wieder roth.

Das *Kalksalz*, ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag, enthielt 17,78 p. C. Kalk, also fast so viel wie das neutrale Salz (18,36 p. C.).

Das *Silbersalz*, welches Fritzsche darstellte und untersuchte, war das *saure* Salz $(\dot{A}g\dot{H})C_{16}H_3N_5O_{10}$, womit die Analyse gut übereinstimmt. Das *neutrale* Salz erhält man durch Zusatz von neutralem Silbernitrat zu kalt gesättigter Murexidlösung; es ist ein feines braunrothes Pulver, schwerer löslich als das saure Salz, und enthält 44,73 p. C. Silber (berechnet 44,91 p. C.).

Wird eine Murexidlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, so färbt sie sich dunkel violett und wird nach Absatz eines eben solchen Niederschlags farblos. Der Niederschlag enthielt mehr als 4 Atome $\dot{A}g$ auf 1 Atom Säure.

Ein unreines saures Bleisalz fällt als rothe Krystallbüschel nieder, wenn eine angesäuerte Bleilösung in Murexid gegossen wird.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt Murexid einen violetten Niederschlag und dieser scheint der Farbstoff in der Zeugdruckerei zu sein. Mit Sublimatlösung giebt Murexid einen blassrothen Niederschlag, der jedoch in einem Bad von Oxalsäure und essigsaurem Natron violett wird.

Durch Platinchlorid wird Murexidlösung gelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Dasselbe geschieht mit Chlorgold.

Die Identität des Murexans mit dem Uramil hat der Verf. durch Analyse festgestellt an einem Präparat, welches in Kali gelöst, durch Salzsäure wieder gefällt und bei 100° getrocknet war. Er erhielt 29,54 p. C. Stickstoff, während die Formel $C_8H_5N_3O_6$ 29,38 p. C. verlangt. Die Differenz von 3 p. C. in Liebig-Wöhler's Analyse ist auf Rechnung der angewandten Methode zu setzen.

XIX.
Einige höhere Jodide von Ammoniakbasen.

Von diesen Verbindungen hat R. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 1) solche, die mehre Alkoholradicale gleichzeitig enthalten, dargestellt.

1) *Dreifach-Jodid des Trimethyläthylammoniums.* Wenn das Einfach-Jodid dieser Base mit 2 Atomen Jod in alkoholischer Lösung erwärmt wird, so scheiden sich kleine blauviolette Prismen des Trijodids aus; eben so gelingt die Darstellung durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen des Fünffach-Jodids und Einfach-Jodids. Die Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, schmelzen bei 64° C., sind braun — blauviolett dichroitisch, bestehen aus $(C_2H_3)_3(C_4H_5)NJ_3$, und zersetzen sich mit Wasser in das Fünffach- und Einfach-Jodid.

2) *Fünffach-Jodid derselben Base* entsteht wie eben erwähnt, oder durch Behandlung des Einfach-Jodids mit überschüssigem Jod. Die Verbindung scheidet sich in undurchsichtigen dichroitischen Krystallen des quadratischen Systems aus, deren Oberflächenfarbe metallisch grün oder nach längerer Einwirkung des Lichts blau ist. Die Krystalle schmelzen bei 68° C. und bestehen aus $(C_2H_3)_3(C_4H_5)NJ_5$.

3) *Dreifach-Jodid des Trimethylamylammoniums.* Man erhitzt Trimethylamin mit Jodamyl längere Zeit bei 160° und behandelt das Product mit alkoholischer Jodlösung. Die rhombischen dunkelbraunen Krystalle sind in Wasser fast gar nicht löslich, geben ein citronengelbes Pulver, schmelzen bei 80°, sind trichroitisch und bestehen aus $(C_2H_3)_3(C_{10}H_{11})NJ_3$.

4) *Dreifach-Jodid des Triäthylmethylammoniums*, $(C_4H_5)_3(C_2H_3)NJ_3$, bildet sich analog wie die vorigen Verbindungen; krystallisirt in blauvioletten quadratischen Blättchen, welche das Licht mit rothgelber Farbe durchlassen. Schmelzpunct 62°. Aus ihm ist wie aus der vorigen Verbindung kein Fünffach-Jodid zu erhalten.

Folgendes sind die Schmelpunkte der verschiedenen *bisher bekannten* Polyjodide der Ammoniumbasen:

$N\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}J_3$	62° C.
$N\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}J_3$	64° C.
$N\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}J_5$	68° C.
$N\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}J_3$	80° C.
$N(C_2H_3)_4\ J_3$	110° C.
$N(C_2H_3)_4\ J_5$	126° C.
$N(C_4H_5)_4\ J_3$	142° C.

Mittelst Quecksilber erhält man aus dem erwähnten Salze analoge Verbindungen, wie sie Risse dargestellt hat. Aber auch durch Einwirkung von Quecksilberstickstoff Hg_3N auf die Jodide der Alkoholradicale entstehen solche Verbindungen.

Der Verf. lies einen etwas oxydhaltigen Quecksilberstickstoff von gelblicher Farbe auf Jodäthyl einwirken und erhielt dadurch gelbe Krystalle einer Quecksilberverbindung, die in Wasser sich nicht zerlegten, in Weingeist ziemlich leicht löslich waren und die Zusammensetzung $N(C_4H_5)_4J + 3HgJ$ besassen. Sie waren demnach auf folgende Weise entstanden Hg_3N und 4. $C_4H_5J = N(C_4H_5)_4J + 3HgJ$. Bei Anwendung des unreinen Quecksilberstickstoffs schied sich Quecksilber aus, was bei reinem Präparat nicht der Fall ist.

Bisweilen explodirt ohne äussere Veranlassung und in der Kälte das Gemenge sehr heftig und ist daher nicht ungefährlich zu behandeln.

XX.

Ueber die Eugensäure (Nelkensäure).

Da die bisherigen Untersuchungen kein entscheidendes Resultat über die Formel dieser Säure geliefert hatten, so hat Hr. Williams (*Chem. Gazette for May. 1. 1858*)

noch weitere Versuche damit angestellt um zunächst die Zusammensetzung der Säure und des Barytsalzes festzustellen. Die letzte allenfalls annehmbare Formel war die von Gerhardt vorgeschlagene $C_{20}H_{12}O_4$, mit welcher auch Calvi's Analysen (s. dies Journal LXX, 125) bis auf den etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt übereinstimmen.

Es hat sich nun durch des Verf. Untersuchungen gezeigt, dass die Säure sehr schwer verbrennlich ist und ohne überschüssig angewendeten Sauerstoff ein Antheil Kohlenstoff unverbrannt bleibt. Daher das Minus, welches Calvi erhielt. Das Resultat ist die Bestätigung von Gerhardt's Formel $C_{20}H_{12}O_4$.

Gutes Nelkenöl wurde mit mässig concentrirter Kalilauge behandelt und dadurch bis auf $\frac{1}{10}$ völlig gelöst. Die durch einen Scheidetrichter abgeschiedene alkalische Flüssigkeit lieferte nach einiger Zeit Kochens (um etwaigen Kohlenwasserstoff wegzujagen) und nach Zusatz überschüssiger Säure eine an die Oberfläche steigende ölige Schicht von *Eugensäure.* Ueber Chlorcalcium getrocknet war deren Kochpunkt 251°C und dieser schwankte während der Destillation von einigen Unzen nur um 2°C. Ettling fand ihren Siedepunkt = 243°, Stenhouse = 242°, Dumas = 154° (wohl ein Druckfehler statt 254°).

Das erste Destillat der Säure ist völlig farblos im Beginne, färbt sich aber bald braun selbst in gut verstopften Gefässen. Das specif. Gewicht bei + 14° ist = 1,0684 (früher 1,079, Stenhouse = 1076).

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

			Berechnet nach $C_{20}H_{12}O_4$
C	73,1	73,2	73,17
H	7,7	7,6	7,32
O	—	—	19,51

Wird Eugensäure kurze Zeit gekocht so bräunt sie sich und hinterlässt dann beim Destilliren einen schwarzen Rückstand. Daher musste Dumas bei seinen Dampfdichtebestimmungen eine viel zu hohe Zahl (6,4) erhalten. Der Verf. wiederholte die Bestimmung der Dampfdichte in mit Wasserstoff gefülltem Ballon und hierbei ergab sich die Zahl 5,858. Die Berechnung verlangt für 4 Volumen Dampf

20 Volumen	C	$0,829 \times 20 = 16,580$		
24 „	H	$0,0692 \times 24 = 1,661$		
4 „	O	$1,1056 \times 4 = 4,452$		Gefunden
		$\frac{22,663}{4} = 5,6657$		5,857

Durch Kochen mit Barytwasser erhält man aus der Eugensäure ein Salz von grosser Beständigkeit. Dasselbe krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen perlglänzenden weissen Tafeln, die sich im Wasserbad ein wenig färben und in der Rothgluth einen schwarzen schwer weisszubrennenden Rückstand hinterlassen. Sie enthalten 33,4 p. C. Baryterde, die Formel $\dot{B}aC_{20}H_{11}O_3$ verlangt 33,04 p. C.

Demnach sind Eugensäure und Cuminsäure isomer. Die Nicht-Identität hat Cahours dargethan (s. dies Journ. LXXIII, 260).

Der Kohlenwasserstoff, welcher die Nelkensäure im Nelkenöl begleitet, ist nach den bisherigen Untersuchungen isomer mit dem Terpentinöl, aber von sehr verschiedenem specifischen Gewicht und Siedepunkt. Für letztern fand Ettling die Zahl 143°C., der Verf. an einer sehr sorgfältig bereiteten Probe 251°C. Das specifische Gewicht fand Ettling bei $+18^0 = 0,918$, der Verf. bei $+14^0 = 0,9016$.

Das vom Verf. erhaltene Oel war weit weniger flüssig als Terpentinöl und hatte keinen solch stehenden Geruch. Es gleicht in vielen Beziehungen dem Copaiva- und Cubeben-Oel. Eine Analyse des Kohlenwasserstoffs gab die Zahlen

		Berechnet.
C	87,7	88,23
H	11,6	11,78
	99,6	

welche mit der Formel $C_{20}H_{16}$ übereinstimmen. Gegen die meisten Reagentien verhält sich der Kohlenwasserstoff wie das Terpentinöl.

XXI.
Untersuchung des Mais.

Von

Julius Stepf.

Die verschiedenen Angaben über die Bestandtheile des Mais, besonders hinsichtlich des Klebergehalts haben mich veranlasst, eine Untersuchung dieser Frucht zu unternehmen, welche im Laboratorium des Freiherrn Dr. Ernst v. Bibra in Nürnberg ausgeführt wurde.

Ehe ich die Ergebnisse meiner Analysen mittheile, mag ein Auszug der wenigen vorhandenen Maisuntersuchungen hier seinen Platz finden.

I. Archibald Polson hat verschiedene Maissorten untersucht und erhielt*):

	Wasser.	Asche.	Kleber.	Stärke.	Hülsen u. vegetab. Faser.	Fett.	Gummi u. Zucker.
a) flacher amerik. Mais	11,8	1,8	8,9	54,8	15,9	4,4	2,9
b) flacher gelber Mais	11,5	1,6	8,7	53,5	16,5	4,7	2,3
c) runder gelber Mais	13,2	1,6	8,9	54,8	14,9	4,4	2,9
d) runder gelber Mais aus Galacz.	11,8	1,8	9,1	50,1	20,4	4,5	2,9

II. Bizio und Gorham unterwarfen zwei Sorten Mais der Analyse und geben deren Bestandtheile, wie folgt, an **).

Wasser d. frischen Substanz.	Asche.	Eiweis und Kleber.	Stärke.	Hülsen, Fett, Gummi u. Zucker.
14,96	1,92	14,66	66,34	18,18
13,36	0,86	13,65	77,74	7,16

III. Payen gibt den Wassergehalt des Mais zu 14% an; die getrocknete Substanz enthielt***)

Asche.	Kleber.	Stärke.	Fett.	Gummi u. Zucker.
1,2	12,3	71,2	9,0	0,4

Die Methoden, nach welchen vorstehende Resultate erhalten worden sind, fand ich leider nicht angegeben.

*) Dies. Journal Bd. LXVI. pag. 320.

**) Knapp's Nahrungsmittel pag. 67.

***) Muspratt.

Das Zeïn.

Gorham gibt an, dass er durch Kneten des Maismehles mit Wasser (ganz auf dieselbe Weise, wie man aus Waizenmehl den Kleber ausknetet) einen stickstoffhaltigen, dem gewöhnlichen Waizenkleber nicht unähnlichen, jedoch von ihm verschiedenen Körper, ausgeschieden habe. Er hält diesen Körper für den Kleber des Mais, da er analog dem Waizenkleber ausgeschieden wurde und in seinem chemischen Verhalten viel Aehnlichheit mit letzterem zeigte und gab dieser Substanz den Namen „*Zeïn*".

Das Zeïn ist nach Gorham gelb, weich, zähe, klebrig, geruch- und geschmacklos; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, zum Theil auch in Aether, Terpentinöl und Alkalien. Mit Schwefelsäure bildet das Zeïn eine purpurrothe Lösung, während concentrirte Salpetersäure es in eine butterähnliche Masse verwandelt. Stickstoff enthält es nach Gorham nicht. Bizio behauptet das Gegentheil und gibt an das Zeïn bestehe in 100 Theilen aus:

43,358	Gliadin
36,500	Zymom
20,000	fettem Oel.
99,858	

Um das soeben beschriebene Zeïn darzustellen, habe ich 300 Grm. lufttrockenen Maismehles angewandt und zur Teigbildung 500 CC. destillirtes Wasser verbraucht.

Der angemachte Teig blieb eine gute Viertelstunde bei gewöhnlicher Zimmerwärme sich selbst überlassen, und wurde hierauf mit 1000 CC. destillirten Wassers, nach und nach in geeigneter Menge zugesetzt, anhaltend durchgeknetet. Die ganze Masse nahm die Beschaffenheit eines dünnen Breies an und das Mehl befand sich im Wasser suspendirt; von der erwarteten kleberähnlichen Substanz aber war nicht die Spur bemerkbar, während die Abscheidung des Klebers aus Waizenmehl auf gleiche Weise leicht gelang.

Mehrere Versuche aus grösseren Quantitäten Maismehles das Zeïn abzuscheiden, waren ebenfalls erfolglos.

Der weingeistige Auszug des Maismehles enthielt verschiedene Körper. Einer dieser Gemengtheile zeigt in sei-

nen Eigenschaften sehr viele Aehnlichkeit mit dem von Gorham beschriebenen Zeïn.

50 Gm. lufttrockenen Maismehles wurden mit Alkohol ausgekocht, der Auszug filtrirt und der Alkohol abgedunstet.

Der auf diese Weise erhaltene Rückstand, stellt eine durch beigemengtes Fett, gelb gefärbte, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse dar, in welcher sich ein Zuckergehalt sehr leicht nachweisen liess.

Um Fett und Zucker abzuscheiden, wurde er in einem kleinen Kolben zunächst mit Aether, dann mit Wasser vollkommen ausgezogen. Aether nahm 1,13 Gm. Fett-Substanz, 2,26% entsprechend auf. Nach dieser Bestimmung enthält also das Maismehl, 2,26% in heissem Alkohol löslichen Fettes.

Der mit Wasser von Zucker befreite und entfettete Körper theilt die meisten Eigenschaften mit Gorham's Zeïn. Es mag desshalb in Folgendem der Name Zeïn den auf oben angegebene Weise gereinigten Stoff bezeichnen.

Das Zeïn bildet, auf besagte Weise dargestellt, im trockenen Zustand, einen weissen festen Körper. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, erleidet aber durch öfter wiederholtes Eindampfen und Auflösen eine Modification, indem ein Theil desselben in kochendem Alkohol unlöslich wird.

Salzsäure löst geringe Mengen des Zeïn mit bräunlicher Farbe, welche auf Zusatz von Wasser wieder niederfallen.

Salpetersäure färbt die Substanz gelb und nimmt Spuren in Lösung.

Schwefelsäure schwärzt das Zeïn.

Aus qualitativen Versuchen mit genanntem Körper ergab sich dessen Stickstoffgehalt.

0,5 Gm. Zeïn wurden mit Natronkalk verbrannt und das Ammoniack nach Will und Varrentrapp bestimmt.

Als Mittel von 4 gut übereinstimmenden Versuchen erhielt ich einen Stickstoffgehalt von 15,6%

Es ist darum das Zeïn als die *stickstoffhaltige* im Maismehl enthaltene und durch *Weingeist* ausziehbare Substanz zu betrachten.

Zieht man Maismehl mit kaltem Alkohol aus, so erhält man im Filtrat ebenfalls Zeïn, doch in verhältnissmässig nur geringer Menge.

Das Zeïn ist in kochendem Alkohol vollständig löslich; nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein Theil aus. Filtrirt man die trübgewordene Flüssigkeit, dampft das Filtrat zur Trockne ab und behandelt mit kochendem Alkohol, so bleibt ein Theil der vorher in Alkohol löslichen Substanz jetzt unlöslich zurück. Nachdem die Lösung von dem Rückstand abfiltrirt ist, lässt man sie erkalten, und man bemerkt eine wiederholte Abscheidung.

Der in Alkohol lösliche Antheil des Maismehles, das s. g. Zeïn, scheint nach dem angegebenen Verhalten ein Gemenge von Pflanzenleim und Pflanzencaseïn zu sein. Der in Lösung bleibende Körper enthält genau dieselbe Menge Stickstoff, wie sie im Pflanzenleim des Waizen gefunden worden ist. Ausserdem ist das chemische Verhalten des von mir behandelten Stoffes ganz dasselbe, wie es Pflanzenleim und Caseïn zeigen.

Albumin, Gummi und Zucker.

Zur quantitativen Bestimmung der eben genannten Körper, wurden 40 Grm. lufttrocknen Maismehles mit destillirtem Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug zur Abscheidung des Albumins gekocht und nachher filtrirt. Das auf dem Filter zurückgebliebene, gut ausgewaschene Albumin wurde getrocknet und gewogen.

Um das Gummi vom Zucker zu trennen, wurde die wässerige Lösung beider Körper, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, vom Gummi abfiltrirt, verdampft und getrocknet. Das Gummi wurde in Wasser gelöst, abfiltrirt und getrocknet und dann mit Weingeist gefällt.

Als Mittel dreier Versuche ergab sich:

Albumin	0,62	p. C.
Gummi	3,05	
Zucker	3,71.	

Das *Albumin des Mais* zeigt ganz dasselbe chemische Verhalten wie das gewöhnliche Pflanzenalbumin.

Der Maiszucker reducirt die Fehling'sche Kupferlösung, bräunt Löwenthal's Reagens (kohlens. u. weins. Natron u. Eisenchlorid), und färbt Böttger's salpeters. Wismuthoxyd braun. Mit Hefe zusammengebracht, geht der Zucker des Mais bald in die geistige Gährung über. Seine Lösung besitzt die Eigenschaft, die Polarisationsebene sehr stark nach Rechts zu drehen.

Das Gummi enthielt, war es nicht in wässriger Lösung durch Alkohol gefällt worden, immer noch Spuren von Zucker beigemengt, welche bedeutend genug waren, die Polarisationsebene nach Rechts abzulenken. Die klare wässrige Lösung des durch Weingeist gefällten Gummis, zeigte sich dagegen vollkommen wirkungslos im Soleil'schen Polarisationsapparate.

Jodwasser wurde durch das Maisgummi nicht roth gefärbt, während ein geringer Zusatz von Dextrin eine rothe Färbung verursachte. Basisch essigsaures Bleioxyd gab mit Gummilösung zusammengebracht eine starke, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Trübung, während Dextrin die Bleisalzlösung nur schwach trübt — hinlängliche Beweise dafür, dass im wässrigen Auszug des Maismehles, Dextrin sich nicht befindet.

Nach den erhaltenen Resultaten besteht also der wässrige Maismehlauszug aus drei Stoffen, nämlich: dem *Albumin*, *Gummi* und *Zucker*.

Im Folgenden gebe ich noch die Wassergehalte verschiedener Maissorten an. Die Procente sind Mittelzahlen aus je drei Wasserbestimmungen von derselben Sorte Mais. Es gab:

1) Rother Körnermais	9,0 p. C.	Wasser
2) Nordamerikanischer Mais	8,2 p. C.	„
3) Aegyptischer Mais	8,6 p. C.	„
4) Mehl einer deutschen Maissorte	10,6 p. C.	„

1, 2 und 3 sind an der Luft, während eines Zeitraumes von 6 Jahren ausgetrocknete Maiskörner, welche vor der Bestimmung, vermittelst des Messers möglichst verkleinert worden. 5,000 Grm. Substanz wurden bei 80°R anhaltend getrocknet bis deren Gewicht nicht mehr abnahm.

Asche.

Die Einäscherung des Mehles oder Kornes geschah nach der Erdmann'schen Methode und mit 10 Grm. lufttrockner Substanz. Sechs Aschenbestimmungen mit drei verschiedenen Maissorten angestellt, gaben einen Aschengehalt von 0,6 bis 0,62% und zwar im ersten Falle

0,4 in Wasser lösliche und
0,2 in Wasser unlösliche Bestandtheile.
0,6

Um die in der Asche enthaltenen Körper quantitativ zu bestimmen, wurden 50 Grm. lufttrocknen Maismehles verbrannt und der verbleibende Rückstand, nach dem Auslaugen mit Wasser, geglüht und gewogen. Die in Wasser löslichen Salze wurden nach dem Eindampfen scharf getrocknet gewogen und den unlöslichen Aschenbestandtheilen zugefügt; das Ganze wurde in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst, filtrirt, Kohle und Sand aber vom Gewichte der Asche abgezogen.

Die Bestimmung der Phosphorsäure, der Magnesia und des Kalkes geschah nach der von Meier angegebenen Methode, nur mit der Abänderung, dass ich zuerst eine Flüssigkeit von Weinsäure und Chlorammonium ohne schwefelsaure Magnesia anwendete. Durch Zusatz von essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak wurde der Kalk aus der Lösung gefällt und bestimmt. Die in der Flüssigkeit vorhandene Magnesia wurde mittelst Ammoniak gefällt; ein Theil der in Lösung befindlichen Phosphorsäure verbindet sich mit der Magnesia und dem Ammoniak zu phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welche nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser geglüht und gewogen wurde. Um den Antheil Phosphorsäure, welcher nicht mit der Magnesia sich verbunden hat, also im Filtrate des Doppelsalzes sich befindet, zu bestimmen, setzt man der ammoniakhaltigen Flüssigkeit hinreichend schwefelsaure Magnesia zu und bestimmt die Phosphorsäure nun nach bekannter Weise. So ist es möglich, neben der Phosphorsäure *auch die Magnesia* zu bestimmen.

Die Resultate dreier gut stimmenden Aschenanalysen sind:

44,97	p. C.	Phosphorsäure
6,32	„	Kalk
14,90	„	Magnesia.

Kali und Natron der Asche, wurden als Kaliumplatinchlorid und Chlornatrium gewogen.

Zur Alkalibestimmung wurden nach Abzug der Kohle 0,509 Asche angewandt und es ergab sich ein

Kaligehalt von	28,8	p. C.
Natron	3,5	p. C.

Schwefelsäure und Eisen fanden sich nur in Spuren.

Fettbestimmung.

Um den Maisgries vollkommen zu entfetten, wurde er in dem von Herrn von Bibra angegebenen Extractionsapparat mit Aether behandelt. Dieser Apparat besteht aus einem Kolben mittlerer Grösse, in dessen Hals vermittelst eines durchbohrten Korkes eine engere, nach unten in eine feine Spitze ausgehende Röhre luftdicht eingefügt ist. Der obere und offene Theil dieser Röhre, ist mit einem Korke, durch dessen Mitte eine zweimal rechtwinklig gebogene Gasleitungsröhre geht vollkommen verschlossen.

Während also der eine Schenkel des gebogenen Leitungsrohres in die Kolbenröhre mündet, führt der andere die aus dem Kolben entweichenden Aetherdämpfe in ein gut abgekühltes Cylindergefäss. In dem Kolben wird während der Extraction Aether fortwährend im Kochen erhalten, die im Kolbenraume durch den Kork gehaltene und am untern Ende in eine Spitze ausgezogene Röhre ist zur Aufnahme des auszuziehenden Körpers bestimmt. Man füllt diese Röhre mit der Substanz zu drei Viertheilen an, bedeckt sie locker mit einem entfetteten Baumwollenkork, schliesst den ganzen Apparat und bringt nun den Aether zum Sieden. Die sich bildenden Aetherdämpfe steigen nun durch die enge Oeffnung der Röhre in dieselbe, nehmen aus der Substanz Fett auf und werden in das Cylindergefäss getrieben und dort condensirt.

Wenn letzteres ziemlich mit Aether angefüllt ist, nimmt *man das Feuer* weg und lässt den Aether in den nun ab-

gekühlten Kolben zurückfliessen. Der Aether passirt die mit der Substanz gefüllte Röhre und wäscht auf diese Weise anhängende Fetttheile mit in den Kolben Von Zeit zu Zeit wird der mit Fett gesättigte Aether aus dem Kolben genommen und durch neuen so lange ersezt, bis er aus der Substanz nicht mehr Fett auszieht.

Der Gesammtauszug wird nun der Destillation unterworfen und der Aether zum grössten Theile abdestillirt der Rest aber im Wasserbade verdunstet.

Das rückständige Fett wird gewogen.

6,831 Grm. Maisgries wurden auf diese Weise entfettet und gaben einen Gehalt von 3,0 p. C. Fettsubstanz. Einige mit gröblich zerkleinerten *Maiskörnern* angestellte Versuche ergaben 3,8 p. C. Fett. Der Mais enthält 2,26 p. C. in Alkohol lösliche Fettsubstanz von gelber Farbe und öliger Beschaffenheit.

Stickstoffbestimmung.

Ganz auf dieselbe Weise wie im Zeïn der Stickstoffgehalt bestimmt wurde, geschah die Ermittelung desselben im Maismehl.

Fünf Analysen jede mit 0,5 Grm. lufttrocknen Maismehls angestellt gaben einen durchschnittlichen Gehalt an Stickstoff von 2,4 p. C.

Da nun nach meiner Analyse 100 Mais 6,7 Zeïn geben und das Zeïn 15,6 p. C. Stickstoff enthält, so ist aus dem Mais durch Alkohol eine Substanz ausziehbar, welche 1,045 p. C. Stickstoff enthält. Der gesammte Stickstoff in dem Mais beträgt nach meinen Analysen 2,4 p. C.; es gibt desshalb die Differenz zwischen 2,4 und 1,045 an, wie gross die Menge des Sticktsoffs ist, welcher im Mais in einer durch Alkohol nicht ausziehbaren Substanz enthalten ist.

$$2{,}4 - 1{,}045 = 1{,}355 \text{ p. C.}$$

Zum Schlusse füge ich eine Zusammenstellung der Analyse des Mais und seiner Asche an.

Bestandtheile des Mais.

Wasser	10,6	p. C.
In Alkohol lösliche stickstoffhaltige Substanz	6,7	„
Fett	3,8	„
Gummi	3,05	„
Zucker	3,71	„
Albumin	0,62	„
	28,48	
Stärke, in das Mehl mit übergegangene Cellulose, und Verlust durch Differenz bestimmt:	71,52	
	100,00	

Bestandtheile der Maisasche.

Phosphorsäure	44,97
Kalk	6,32
Magnesia	14,9
Kali	28,8
Natron	3,5
	98,49
Eisen, Schwefelsäure und Verlust	1,51
	100,00

XXII.

Ueber die Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen.

Die Methode der Stickstoffbestimmung dem Maasse nach ist bei Anwendung von Kupfer im vordern Theil des Rohres nach Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII. 46) mit einem wesentlichen Fehler behaftet und es ist seiner Angabe zufolge schwer zu begreifen, wie eine so grosse Anzahl bisher angestellter Analysen gute Resultate zu liefern vermochten.

Das Kupfer nämlich reducirt schon in dunkler Rothgluth die Kohlensäure zu Kohlenoxyd und um dieses muss das Volum des Stickstoffs vermehrt sein. Directe Versuche lehrten, dass eine 4—6 Zoll lange Schicht von mittelst *Wasserstoff aus* Kupferoxyd reducirten Kupfers in $\frac{1}{4}$ Stunde

50 C. C. Kohlensäure zu Oxyd reducirten, mochte die Säure trocken oder feucht sein.

Wenn durch Kohlensäure die Luft so vollständig aus dem Apparat vertrieben war, dass Kalilauge das Gas ohne Rückstand absorbirte und man erhitzte das Kupfer im Rohr allein, so wurde das Gas vom Kali nicht mehr absorbirt.

Man beugt diesem Fehler vor, wenn hinter das Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd im Verbrennungsrohr gelegt wird, welches das Kohlenoxyd wieder oxydirt.

Nachschrift.

Ohne die Angaben des Hrn. Verf. im Allgemeinen bezweifeln zu wollen muss ich doch bemerken, dass ich wiederholt, um die Methode zu prüfen und die Grösse ihrer Fehler kennen zu lernen, die Operationen welche das Dumas'sche Verfahren bei der Stickstoffbestimmung erfordert, so durchgeführt habe, dass statt der stickstoffhaltigen eine stickstofffreie Substanz angewendet wurde, ohne dabei eine irgend erhebliche Gasmenge zu erhalten. In diesem Journ. Bd. XXXVII. 146 haben Marchand und ich eine kleine Arbeit über Pikrotoxin und die Bestimmung des Stickstoffs mitgetheilt, welche unsere hier einschlagenden Beobachtungen enthält.

Es wurden unter andern bei der Verbrennung von 1 Grm. Pikrotoxin einmal 0,5 C. C. und einmal 0,7 C. C. Gas erhalten. Dieses Gas war allerdings brennbar und kann möglicherweise Kohlenoxyd gewesen sein. Die erhaltenen Mengen entfernen indess jedenfalls die Besorgniss, dass die gewöhnlich bei Analysen angewendete Temperatur grössere Mengen von Kohlensäure in Berührung mit Kupfer zu zersetzen im Stande sei. Ich erinnere dabei daran, dass man nach der früher üblichen Liebig'schen Methode der Stickstoffbestimmung, in Folge von Oxydation des Kupfers durch die eingeschlossene Luft, stets einen kleinen Stickstoffverlust erhielt, dass also die Kohlensäurezersetzung, wenn sie statt fand, doch so gering sein musste dass sie nicht einmal jenen kleinen Fehler zu compensiren und zu verdecken im Stande war. Vergl. die Abhandlung von Marchand und *mir über* quantitative Bestimmung des Stick-

stoffs etc. Dieses Journ. XIV. 206 in welcher beiläufig p. 207. Z. 5 u. Z. 7 v. u. statt 8,1 und 8,24 zu lesen ist: 7,8 u. 7,8. Erdmann.

XXIII.
Ueber die Veratrumsäure.

Von dieser Säure erhielt W. Merck (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII. 58) aus 5 Centner Sabadillsaamen nur 40 Grm. im reinen Zustande. Die Analyse stimmt mit der Schrötter's überein und gab nach der Formel $C_{18}H_{10}O_8$ in 100 Th.

		Berechnet.
C	58,74	59,34
H	5,62	5,49
O		35,17

Nitroveratrumsäure $C_{18}H_9(NO_4)O_8$ entsteht durch Einwirkung starker Salpetersäure auf die Veratrumsäure. Sie ist wenig in Wasser löslich und scheidet sich aus Weingeist in gelben Blättchen aus. Ueber 100° zersetzt sie sich.

Durch Behandlung derselben mit concentrirter Salpetersäure bildet sich eine Binitrosäure, welche aus Weingeist in schwach gelben Nadeln sich ausscheidet, aber schwer frei von der erstern Nitrosäure erhalten werden kann.

Phosphorchlorid wirkt nicht auf Veratrumsäure, Chlor und Brom erzeugen harzige Substitutionsproducte.

Veratrol ist das Destillationsproduct der Säure mit dem dreifachen Gewicht Baryt. Es ist ein ölartiger Körper von 1,086 spec. Grm. bei +15°, nicht aromatisch, siedet bei 202—205°, erstarrt bei +15°, wird von schwachen Säuren und Alkalien nicht angegriffen und besteht aus $C_{16}H_{10}O_4$.

Nitroveratrol bildet sich durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Veratrol und scheidet sich aus weingeistiger Lösung in gelben Blättchen aus. Durch längere Behandlung mit der Säure entsteht

Binitroveratrol $C_{16}H_8(N_2O_8)O_4$, welches aus Weingeist in langen gelben Nadeln anschiesst über 100° schmilzt, sich verflüchtigt und theilweise zersetzt.

Bibromveratrol durch Einwirkung des Broms auf Veratrol erhalten, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist und krystallisirt aus letzterem in farblosen Prismen, $C_{16}H_8Br_2O_4$, die bei 92° schmelzen und sich unzersetzt verflüchtigen. Weitere Einwirkung des Broms erzeugt fernere nicht krystallisirbare Substitutionsproducte.

Chlor verwandelt Veratrol anfangs in eine weisse krystalinische, später in eine schmierige Masse.

Phosphorchlorid, Salzsäure, zweifach schwefligsaures Natron und salpetersaures Silberoxyd wirken nicht auf Veratrol.

Kalium verwandelt es in eine gallertartige Masse ohne Wasserstoffentwickelung.

XXIV.

Ueber die Bestandtheile der Amnios- und Allantoisflüssigkeit.

Es sind über diesen Gegenstand neuerdings Untersuchungen von J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI. 67 und CIII. 193) und von A. Majewski (*dissert. de substantiarum* etc. Dorpat 1858) mitgetheilt, deren Resultate über die Anwesenheit gewisser Bestandtheile übereinstimmen.

Die völlig frischen Flüssigkeiten der Eihäute zeigten nach Schlossberger stets alkalische Reaction und brausten mehrmals, mit Salzsäure übersättigt reichlich auf: Alle geben die Reaction auf *Zucker* sowohl mittelst Trommer's Probe als auch mit Kali, Galle und basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und zwar enthielt, mit titrirter Kupferlösung ermittelt, die Amniosflüssigkeit eines 7—8 Wochen alten Kuhfötus 0,092 p. C., die Allantoisflüssigkeit desselben 0,454 p. C. Traubenzucker, während die *Uterinmilch keinen* Zucker enthält.

Aus der Amniosflüssigkeit eines 18 Wochen alten Fötus erhielt Binder diessmal Krystalle von Harnstoff, während Schlossberger selbst früher keine finden konnte.

Die Proteinkörper der Eihautflüssigkeiten boten bei verschiedenen Embryonen der Kühe Abweichungen unter einander dar und manches ganz ungewöhnliche Verhalten. Es scheinen mancherlei Zwischenformen zwischen den Kategorien Albumin, Casein, Schleimstoff und Pyin vorhanden zu sein, deren Reactionen der Verf. tabellarisch zusammengestellt hat.

	Ansehen.	Beim Kochen.	Gegen Alkohol.	Gegen $\ddot{\dot{N}}$.	Gegen Hg Cl.	Gegen 2KCy + FeCy	Gegen $\dot{Pb}\,\bar{A}$ u. $\dot{Pb}_3\,\bar{A}$.	Gegen Alaun.
Verhalten der Amniosflüssigkeit:								
eines 30 Wochen alten Fötus	schleimig, mit Wasser mischbar und filtrirbar.	dünnflüssiger und kaum getrübt.	es fallen Flocken, die sich in warmen Wasser lösen.	geringe Trübung, im Ueberschuss verschwindend.	geringe Trübung, beim Kochen kleine Flocken.	unverändert.	starke Niederschläge.	unverändert.
eines 15 Wochen alten Fötus	Nicht schleimig.	Klar, auch nach Zusatz von Essigsäure.	Unverändert.	Keine Trübung.	Trübung (mit $Hg\ddot{\dot{N}}$) starker Niederschlag.	Unverändert, nach Zusatz von $\bar{A}$ Trübung.		
Verhalten der Allantoisflüssigkeit:								
eines 18 Wochen alten Fötus	nicht schleimig	klar, durch $\bar{A}$ getrübt u. nur langsam wieder klar.	unverändert.	kaum Trübung.	unverändert.	unverändert.	starke Niederschläge.	unverändert.
eines 15 Wochen alten Fötus.		Gerinsel, nur theilweis in $\bar{A}$ löslich.	Trübung.	Niederschlag, gekocht gelbe Färbung.	Niederschlag.	angesäuert Flocken.		

In der Amnios- und Allantoisflüssigkeit der Fötus von a) 30 Wochen, b) 18 Wochen, c) 15 Wochen, d) 7—8 Wochen, e) 5 Wochen, f) 3 Wochen fanden sich

		Wasser	Asche	Salze, in Wasser löslich,	Salze, in Wasser unlöslich.
Amniosfl.	a)	97,18	—	—	—
	b)	97,28	0,72	0,694	0,026
	c)	98,96	1,02	1,00	0,02
	d)	98,67	—	—	—
	e)	—	0,89	0,86	0,03
	f)	98,12	—	—	—
Allantoisfl.	c)	97,33	0,93	0,91	0,02
	e)	98,76	0,73	0,70	0,03
	f)	97,35	0,71	—	—

Majewski hat die Embryonalflüssigkeiten von verschiedenen Thieren untersucht und um die Flüssigkeiten des Amnion und der Allantois scharf gesondert zu erhalten, blies er in das Horn des Allantoissackes Luft ein:

Beide Flüssigkeiten sind in den jungen Lebensaltern des Embryo bei Kühen und Schaafen klar und farblos: später ist die Amniosflüssigkeit bei Kühen schleimig und gelblich, auch trübe, bei Schaafen und Schweinen dagegen stets farblos, klar und nie schleimig. Die Allantoisflüssigkeit, wird mit dem Alter immer gelber und zuletzt rothgelb, jedoch klar, nur bei den Schweinen stets trübe. Beide Flüssigkeiten reagirten mit wenig Ausnahme alkalisch.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers geschah mit titrirter Kupferlösung, die des Harnstoffs nach Liebig's Methode.

Die allgemeinen Resultate des Verf. sind nach seiner eignen Zusammenstellung folgende:

1. Die festen Substanzen, organische wie unorganische, nehmen mit fortschreitender Entwickelung des Fötus an Menge mehr und mehr zu. Bei den verschiedenen Thieren sind die Bestandtheile derselben in gleichen Zeiten des Fötallebens ziemlich gleich.

2. Die Amniosflüssigkeit behält ihren Eiweissgehalt bis zur Reife des *Fötus*, aber (nach Untersuchungen am

menschlichen Embryo) vermindert sich derselbe in den späteren Perioden der Embryoentwickelung und diess scheint mit der Placenta-Bildung im Zusammenhange zu stehen. In der Amniosflüssigkeit der Kühe ist das Eiweiss mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften in den ersten Perioden der Fötusentwickelung wohl zu erkennen, späterhin reagirt die Flüssigkeit nicht mehr auf Salpetersäure und wird schleimig. Ebenso fand es Schlossberger (s. oben).

3. Die Allantoisflüssigkeit steigt an Menge und Consistenz mit zunehmender Embryoentwickelung, ist stets klar, nie schleimig (ausser bei Schweinen) und ähnelt gesättigtem Urin. Bei den Schweinen enthalten die Salze derselben ausserdem noch Eisen und ein eigenthümliches Kalkerde-Albuminat.

4. Der Zuckergehalt der Allantoisfl. und der Amniosfl. nimmt von den ersten Lebensaltern des Fötus an zu und ist kurz vor der Geburt am höchsten. Aber er scheint nur bei den Pflanzenfressern aufzutreten, in menschlicher Embryonalfl. konnte keiner gefunden werden.

5. Mit fortschreitender Embryoentwicklung wächst die Harnstoffmenge.

6. In keiner Eihautflüssigkeit findet sich Fibrin oder Casein und in den spätern Altern des Kühembryo auch kein Eiweiss mehr.

7. Die Menge der Salze mehrt sich mit der fortschreitenden Fötusausbildung. Es sind in beiden Flüssigkeiten Chlormetalle, Phosphate und Sulfate, ihre Menge überwiegt in der Allantoisflüssigkeit über die der Amniosflüssigkeit.

Der Verf. hat in mehren Tabellen die quantitativen Resultate seiner 46 Untersuchungen nach den Altern der Embryonen, deren Gewicht sich mit der Menge der beiden Flüssigkeiten vergleichen lässt, zusammengestellt. Wir entnehmen nur daraus nachstehend folgende Uebersicht:

	Entwickelungs-periode.	Embryonal-flüssigkeit.	Menge ders. in C. C.	Spec. Gew.	In 100 Th. waren: Wasser.	Feste Substz.	organ.	anorg.	Albu-min.	Zucker.	Harn-stoff.	$\dot{\dot{P}}$	$\dot{\dot{S}}$
Schaaf-Embryo.	Woche 3—4	Amnios	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Allantois	27	1,0029	99,357	0,643	0,459	0,184	—	0,243	—	—	—
	„ 4—6½	Amn.	19	1,0018	99,46	0,540	0,400	0,140	0,105	0,063	0,20	—	—
		Allant.	63	1,0065	98,98	1,020	0,650	0,370	—	0,241	0,40	0,0047	0,0052
	„ 6½—9	Amn.	62	1,0047	98,945	1,055	0,685	0,370	0,125	0,114	0,302	0,0078	0,0061
		Allant.	59	1,0082	98,127	1,873	1,198	0,675	—	0,449	0,500	0,0356	0,0069
	„ 10—12½	Amn.	163	1,0069	98,515	1,485	0,917	0,568	0,170	0,172	0,370	0,0148	0,0034
		Allant.	119	1,0100	97,453	2,547	1,671	0,876	—	0,642	0,606	0.013?	0,0275
	„ 12½—18	Amn.	657	1,0064	98,66	1,340	0,905	0,435	0,241	0,196	0,475	0,0827	0,006
		Allant.	335	1,0097	97,38	2,620	1,960	0,660	—	0,667	0,780	0,0898	0,0326
Kuh-Embryo.	„ 9—12	Amn.	675	1,0047	98,97	1,03	0,600	0,43	0,032	0,104	0,200	0,018	0,009
		Allant.	95	1,0102	97,31	2,69	1,800	0,89	—	0,555	0,33	0,060	0,033
	„ 12—22	Amn.	1624	1,0064	98,554	1,446	0,876	0,57	0,097	0,191	0,298	0,051	0,022
		Allant.	643	1,0125	96,858	3,142	2,338	0,804	—	0,605	0,645	0,022	0,097
	„ 21—27	Amn.	698	1,0075	98,076	1,924	1,171	0,753	0,215	0,302	0,426	0,046	0,022
		Allant.	1236	1,0163	96,16	3,840	2,767	1,073	—	0,642	0,857	0,038	0,112
Menschen-Embryo.	im 2. Monat	Amnios	—	—	95,405	3,595	—	—	2,288	keiner	—		
	bei d. Geburt.	„	—	1,0049	98,490	1,510	0,95	5,60	0,357	keiner	0,38		
Schweins-Embryo.	zwischen 6 u. 8 Wochen.	Amnios	60	1,0064	98,114	1,886	1,248	0,638	0,562	Spur	0,24		
		Allantois.	18	1,0088	97,58	2,420	1,705	0,715	—	Spur	0,358		

XXV.
Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd.

Von
Dr. Pincus.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranoxyd gründet sich auf die von Werther, Knop und Arendt ermittelten constanten Verbindungen, welche cPO_5 unter gewissen Bedingungen mit Uranoxyd eingeht und auf ihre Unlöslichkeit in Essigsäure. Dr. Knop und Arendt haben nachgewiesen, dass wenn essigsaure Uranoxydlösung mit einer cPO_5 haltigen Lösung, die keine andere freie Säure als Essigsäure enthält, in Berührung kommt, eine constante in Essigsäure unlösliche Verbindung entsteht, die nach der Formel $(Ur_2O_3)_2 + PO_5$ zusammengesetzt ist und ganz in Uebereinstimmung mit dem angenommenen Atomgewichte des Uranoxyd $= 59{,}4$ nach dem Glühen in 100 Theilen nahezu 20 Th. PO_5 und 80 Th. $Ur_2\,Or_3$ enthält, und dass die letzte Spur PO_5 als dieselbe constante Verbindung ausgefällt wird. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen geht noch Ammon in den Niederschlag über, die der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia entsprechende Verbindung bildend, ohne jedoch in dem Endresultate nach dem Glühen, gleichviel ob genügend Ammoniak vorhanden war, oder nicht, irgend etwas zu ändern, da auch hier, wie bei dem Magnesiasalz das Ammon sich verflüchtigt.

Bekanntlich hat Dr. Knop hierauf eine gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure gegründet, die ebenso bequem wie genau ist, wo in einer phosphorsäurehaltigen Lösung neben Alkalien auch alkalische Erden, wie Kalk, Magnesia, Baryt und Eisenoxyd vorkommen, ohne dass jedoch seine Hoffnung, dass die Methode auch bei Gegenwart von Thonerde brauchbar sein würde, sich bis jetzt verwirklicht hat.

Der Gedanke lag nahe, diese so constante und in Essigsäure noch dazu unlösliche Verbindung zu einem Titrirverfahren für cPO_5 zu benutzen, zumal die bis jetzt bekannten, wie auch Fresenius in der neuesten Ausgabe seiner „Anleitung zur quantitativen Analyse" zugiebt, viel zu wünschen übrig lassen.

Gleichwohl ist eine, bei Gegenwart von Erden nur einigermaassen sichere und leichte Titrirmethode der Phosphorsäure für Aerzte sowohl, wie für landwirthschaftliche Chemiker, die oft gleichzeitig eine Menge Phosphorsäure-Bestimmungen zu machen haben, ein fast unabweisliches Bedürfniss. Ich glaube eine solche Methode gefunden zu haben und veröffentliche sie hier mit dem Wunsche sie geprüft und mit der Hoffnung, sie anerkannt zu sehen. Wie bei allen *Fällungsmethoden* war auch hier nöthig zu forschen, ob der zu bestimmende Körper durch eine, der constanten unlöslichen Verbindung gerade entsprechende, Menge des Fällungsmittels vollkommen ausgefällt wird und ob für einen sehr geringen Ueberschuss des letzteren sich ein empfindliches Reagens, das das Ende der Fällung andeutet, finden liesse.

Ein sehr empfindlicher Indicator bot sich in dem Blutlaugensalz dar, das erstere ist durch vielfache Versuche, als wirklich der Fall bestätigt.

Bringt man in eine selbst sehr verdünnte essigsaure Uranoxydlösung einen Tropfen Ferrocyan-Kalium so entsteht ein brauner Niederschlag, bei sehr grosser Verdünnung eine rothbraune Färbung.

Setzt man zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron oder Kali Essigsäure und essigsaure Uranoxydlösung so entsteht der bekannte nach der Formel $(Ur_2O_3)_2 + PO_5$ zusammengesetzte eigelbe Niederschlag, der nach dem Trocknen und Glühen 80 p. C. U_2O_3 und 20 p. C. PO_5 enthält; reichte das Uranoxyd zur vollkommenen Fällung der PO_5 nicht hin, so bleibt die abfiltrirte Lösung nach dem Zusatze von Ferrocyan-Kalium klar und färbt sich erst allmählich bläulich; ist hingegen alle Phosphorsäure ausgefällt und noch Uranlösung im Ueberschuss, so tritt auch jene bekannte Reaction ein.

Hierauf nun gründet sich die neue Methode, die ich hier beschreiben will.

In einer phosphorsauren Natronlösung wurde auf gewöhnlichem Wege durch Magnesia die Phosphorsäure bestimmt es wurden in 10 C. C. der Lösung gefunden

1) 0,132
2) 0,134
3) 0,131
4) 0,136 } Phosphors. Magnes. $= 0{,}0846 PO_5$

10 C. C. dieser Lösung mit essigsaurer Uranoxydlösung im Ueberschuss und mit Essigsäure versetzt gaben in 3 Bestimmungen nach dem Glühen des Niederschlages, Anfeuchten mit Salpetersäure und Wiederglühen 0,419; 0416; 0,426 $(Ur_2O_3)_2PO_5 = 0{,}0836 PO_5$.

Mit Zuhülfenahme der Reaction, welche durch Blutlaugensalz auf Uranoxyd hervorgerufen wird, wurde nun geprüft, ob bei einem kaum merklichen Ueberschuss des Fällungsmittels ein gleiches Resultat erzielt wird. Es wurde nun tropfenweise so viel der Uranoxydlösung zu je 10 C. C. derselben Lösung zugesetzt, bis eine abfiltrirte Probe eben nur beim Zusatz von Blutlaugensalz sich röthete, und bei 4 Bestimmungen wurden auf diese Weise erhalten 0,418; 0,422; 0,415; 0,411 Gr. $= (Ur_2O_3)_2PO_5 = 0{,}0832 PO_5$.

In der abfiltrirten Flüssigkeit konnten mit Molybdänsäure-Ammon kaum Spuren von PO_5 nachgewiesen werden. Es war also damit dargethan, dass zur *vollkommenen Ausfällung* der cPO_5 nur ein äusserst *geringer Ueberschuss* von Uranoxyd nöthig sei, und dass der Niederschlag, mag dieser Ueberschuss gross oder gering sein, immer die Formel $(Ur_2O_3)_2PO_5 = 80$ p. C. Ur_2O_3 und 20 p. C. PO_5 behält.

Es war nun ehe man weitere Prüfungen vornahm zu ermitteln, wie der Indicator für die vollendete Fällung am besten anzuwenden sei. Ich versuchte es in dem *Gemisch* selbst; allein *ohne Erfolg*. Setzt man zu einer phosphorsäurehaltigen Lösung einen Tropfen Blutlaugensalz und dann Uranoxydlösung, so färbt sich, auch wenn noch nicht alle Phosphorsäure ausgefällt ist die Mischung schmutzig hellbraun und der Niederschlag nimmt selbst beim Erwärmen nicht mehr jene reine schöne eigelbe Färbung an, die er

sonst zu haben pflegt, ein Beweis, dass das im ersten Augenblicke gebildete *Uran-Eisencyanür* sich mit dem phosphorsauren Salze nicht in der Weise *umsetzt* wie diess z. B. in so schöner Weise zwischen Chlornatrium und chromsauren Silberoxyd der Fall ist.

Es musste also zu einem Tröpfelverfahren gegriffen werden, wobei sich aber *zu Gunsten dieser Methode* gleich ein grosser Vorzug vor dem gleichen Verfahren mit Eisenoxydlösung herausstellte. Es ist nehmlich hier eine *Filtration überflüssig*, da die phosphorsaure gelbe Uranoxydverbindung durch Blutlaugensalz *nicht zersetzt wird.* Bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit, worin phosphorsaures Uranoxyd aufgeschlemmt enthalten ist, auf eine weisse Porcellanplatte und setzt man einen Tropfen verdünnte Blutlaugensalzlösung hinzu, so verändert sich die Farbe im ersten Augenblicke *nicht*, wenn kein *überschüssiges Uranoxyd* vorhanden ist; ganz allmählich erst tritt durch die zersetzende Wirkung der *freien* Essigsäure auf das Kaliumeisencyanür eine *bläulich grüne* Färbung, *niemals* aber eine *rothbraune auf;* die rothbraune Farbe aber entsteht *sogleich*, wenn in dem Gemisch auch nur ein fast unglaublich *geringer Ueberschuss* von *essigsaurer Uranoxydlösung vorhanden* ist, hierdurch wird die Prüfung viel bequemer und die Reaction viel empfindlicher, als wenn man nach der Liebig'schen Methode erst durch ein doppelt zusammengelegtes Papier filtrirt und den Flecken auf einem andern, mit Blutlaugensalz getränkten, untergelegten Papier erzeugt. Was den Grad der Empfindlichkeit der Reaction betrifft, so sei hier vorläufig bemerkt, dass eine Flüssigkeit die nur $\frac{1}{25000}$ — $\frac{1}{30000}$ ihres Gewichts Ur_2O_3 enthält auf einer Porcellanplatte noch sehr schön und deutlich mit Blutlaugensalz den charakteristischen Flecken zeigt, eine klare Flüssigkeit die nur $\frac{1}{100000}$ enthält, wird in einem Glase noch stark rothbraun gefärbt.

Da der Indicator nichts zu wünschen übrig liess, so war zu ermitteln, ob die Reaction bei verschiedenen Mengen der Normalphosphorsäure-Lösung auch gerade bei dem Zusatze proportionaler Mengen derselben Uranoxydlösung eintritt. Zu diesem Zwecke wurde aus einer in Zehntel C. C.

getheilten Bürette wieder zu 10 C. C. vorsichtig so lange Uranoxydlösung zugesetzt, bis auf der Platte der rothbraune Flecken deutlich sichtbar wurde, es wurden in wiederholten Versuchen genau 5,6 C. C. verbraucht. 20 C. C. erforderten 11,2 — 11,25 C. C.; 15 erforderten 8,4 C. C. u. s. w. Es ergab sich, dass die erforderten Mengen der Uranoxydlösung genau proportional sind den angewandten Mengen der PO_5-lösung. Der grössern Bequemlichkeit wegen wurden nun, da 5,6 der Uranoxydlösung 10 C. C. der Phosphorsäurelösung entsprechen, 560 C. C. der ersteren zu 1000 C. C. verdünnt und nach einigen Correctionen es dahin gebracht, dass sich nun gleiche Volumina der beiden Lösungen vollkommen entsprachen.

Zehn C. C. der Uranlösung mit 10 C. C. der Phosphorsäurelösung gemischt liessen kaum die braunen Flecken erkennen, *ein Tropfen* = $\frac{1}{25}$ C. C. Uranoxydlsg. mehr rief ihn deutlich hervor, *ein Tropfen der Phosphorsäurelösung nahm ihn wieder hinweg.* Es entsprach demnach, da in 10 C. C. PO_5-lösung 0,0847 PO_5 gefunden waren jeder C. C. der Uranoxydlösung = 0,00847 PO_5 und es musste sich, da $\frac{1}{10}$ C. C. überschüssige Uranlösung mehr als hinreichend war um das Ende der Fällung anzuzeigen, die Phosphorsäure innerhalb der Grenzen eines Milligramms sicher bestimmen lassen.

In der That bestimmte ich in Lösungen von phosphorsaurem Natron, Kali und Ammoniak von unbekanntem Gehalte die PO_5 mit der Uranoxydlösung durch Titriren und controlirte die Resultate durch Bestimmung der PO_5 in gleichen Volumtheilen sowohl durch Magnesia wie durch Abfiltriren, Glühen und Wägen der beim Titriren entstandenen Verbindung von $(U_2O_3)_2PO_5$. Die Resultate waren sehr befriedigend und die Uebereinstimmung der durch Titriren gefundenen Werthe mit den durch die Gewichtsanalyse gefundenen war ebenso gross als die der Resultate der letzteren bei verschiedenen Analysen unter sich selbst. Es blieb nun nur noch übrig den Einfluss zu bestimmen, den die Anwesenheit anderer Basen wie Kalk, Bitter- und Thonerde, Baryt, Strontian, Eisenoxyd und Oxydul auf dieses Verfahren ausübt.

In Bezug auf Kalk und Magnesia, auf Baryt und Stron-

tian habe ich die befriedigensten Resultate erzielt, indem *ihre Anwesenheit nicht das Geringste* in der voluminometrischen Bestimmung der PO_5 mit Uranoxyd ändert, ebenso wenig wie in der Gewichtsbestimmung mit denselben Körpern. Mit *Thonerde jedoch wollte es gar nicht*, bei Gegenwart von *Eisenoxyd oder Oxydul nur unvollkommen gelingen.* Zu der mehrerwähnten Lösung von phosphorsaurem Natron, wurde abwechselnd Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium, Chlorbaryum, Gypslösung, bald eins allein, bald mehrere derselben zugleich zugesetzt und dann titrirt: es wurden immer gleiche Mengen der Uranoxydlösung verbraucht, wenn ausser der zur Lösung der phosphorsauren Erdsalze erforderlichen freien Essigsäure auch noch essigsaures Natron hinzugesetzt wurde.

Anders verhält es sich bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxydul. Derselbe Umstand der die Gewichtsbebestimmung der PO_5 mit Uran bei Gegenwart von Thonerde unbrauchbar macht, dass nämlich die Thonerde mit in die phosphorsaure Uranoxydverbindung eingeht und Salze von veränderlichem Gehalte an PO_5 und U_2O_3 bewirkt, lässt auch für das Titrirverfahren keinen festen Haltepunkt finden und habe ich desshalb die Versuche nach dieser Richtung ganz aufgegeben. Die Gegenwart von Eisen hindert durchaus nicht die voluminometrische Bestimmung überhaupt, wenn PO_5 im Ueberschuss vorhanden ist; man hat dann nur das nach dem Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Natron sich abscheidende phosphorsaure Eisenoxyd aus der Flüssigkeit abzufiltriren, zu trocknen und zu wägen, woraus sich dann leicht ein Theil der PO_5 wie der ganze Gehalt des Eisenoxyds bestimmen lässt, da bei überschüssiger PO_5 die Verbindung die constante Zusammensetzung $(Fe_2O_3)_2\ (PO_5)_3$ hat. Die Versuche durch Umwandlung des Oxyds in Oxydul die ganze Menge PO_5 in einer eisenhaltigen Lösung voluminometrisch zu bestimmen, haben mir noch keine ganz befriedigende Resultate gegeben, obwohl ich die Hoffnung hege auf diesem Wege doch zum Ziele zu gelangen.

Fassen wir nun Alles zusammen, so eignet sich die Methode gerade da, wo Phosphorsäure-Bestimmungen am

häufigsten vorkommen, in den Analysen von Pflanzenaschen und der Asche thierischer Substanzen und Excrete, da glücklicher Weise in den ersteren selten oder nie Thonerde vorkommt, der Eisengehalt aber, wie erwähnt, ein leicht zu besiegendes Hinderniss ist. Ohne auf den Streit hier einzugehen ob an die Stelle einer guten gewichtsanalytischen Methode auch die beste maassanalytische gesetzt werden kann und darf, kann ich auf Grund monatelang fortgesetzter und wiederholter Versuche behaupten, dass diese den bessern maassanalytischen Methoden an die Seite gesetzt werden darf, was, wenn man bedenkt, dass es sich um Phosphorsäure handelt, von Bedeutung sein dürfte. Als Vorzug vor der Methode mit Eisenoxydlösung hebe ich hervor die grössere Schärfe und Sicherheit, die Umgehung des Filtrirens, die *Möglichkeit* eine *übereilte Bestimmung* durch Zusatz von einer Normalphosphorsäurelösung und Zurücktitriren nach der Restmethode wieder gut zu machen und endlich die gewichtsanalytische Controle, die in der Methode selbst liegt. Man darf nur denselben beim Titriren erhaltenen Niederschlag, allenfalls noch mit Zusatz von etwas überschüssiger Uranoxydlösung, nach der von Dr. Knop angegebenen Weise behandeln und aus dem gefundenen Gewichte die Phosphorsäure berechnen.

Verfahren:

1) Titrirstellung der Uranoxydlösung. Behufs der Titrirstellung der Uranoxydlösung und zur etwaigen Correction bei späteren übereilten Analysen bereitet man sich eine Lösung von phosphorsaurem Natron oder Ammon deren Gehalt von PO_5 man genau kennt; es ist bequem, wenn man die Lösung durch vorherige Bestimmung der Phosphorsäure auf gewöhnlichem Wege und Verdünnen mit Wasser so herstellt, dass jeder C. C. genau 0,01 Gr. PO_5 entspricht, was keine Schwierigkeit hat.

Nach dieser Lösung wird die Uranoxydlösung gestellt.

Hierzu eignet sich am besten, wie ich glaube, das gelbe käufliche Uranoxyd, auf dessen absolute Reinheit es gerade nicht ankömmt, das aber oxydulfrei sein muss, wovon man sich leicht durch Chamäleonlösung überzeugt. Das von Luhme in Berlin bezogene, hat sich stets oxydulfrei ge-

zeigt. Es löst sich unter Anwendung mässiger Wärme leicht in überschüssiger verdünnter Essigsäure. Auf die Reinheit der Essigsäure hat man zu achten, es kommt im Handel und selbst in den Apotheken eine Essigsäure vor, die einen wiederlichen Nebengeruch hat, mit Wasser verdünnt ziemliche Mengen Chamäleonlösung entfärbt und eine desoxydirende Wirkung auf das Uranoxyd ausübt, was sich durch heller fast grünlich Werden der anfangs dunkelrothen Uranoxydlösung kund giebt. Eine solche Essigsäure, mit der ich anfangs meine Versuche anstellte hat mir viel Verdruss verursacht und mich beinahe zum Aufgeben der ganzen Arbeit veranlasst, bis ich den Grund erkannte und vermied. Eine Lösung von Uranoxyd in chemisch reiner Essigsäure hält sich sehr lange gut und unverändert.

Die Lösung wird filtrirt und mit Wasser verdünnt, man bestimmt nun den Titre indem man 5—10 C. C. der Phosphorsäurelösung in ein kleines Becherglas giebt, etwas Ammon und Essigsäure in Ueberschuss zusetzt und aus einer in $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{20}$ C. C. getheilten Bürette, die Uranoxydlösung unter häufigem Umrühren zulaufen lässt. Es entsteht der bekannte schleimige sich schwer absetzende gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydammoniak. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen des Gemisches auf eine weisse Porcellanplatte, dicht an einen kleinen Tropfen Ferrocyan-Kaliumlösung und lässt die Tropfen in einander fliessen, so lange noch nicht alle PO_5 ausgefällt ist entsteht nur eine blaugrüne Färbung; beim geringsten Ueberschuss von Uranoxyd aber umsäumt sich der anfangs blaugrüne Flecken sehr schön und deutlich mit einem mehr oder weniger dunkeln chokoladenfarbenen Saum wobei jedoch *zu beachten*, dass mitunter, namentlich bei *verdünnten Lösungen*, die schon eingetretene Reaction nach starkem Umrühren in einigen Minuten wieder *verschwindet*; man setzt dann mehr Uranoxyd zu. Ist die braunrothe Färbung 10 Minuten constant geblieben, so verschwindet sie auch nicht wieder, sondern tritt um so schöner und deutlicher ohne die Beimischung von Gelb und Grün hervor, wenn man nach Absetzung des schleimigen Niederschlags einen

klaren Tropfen der darüberstehenden Flüssigkeit zur Reaction benutzt. Hat man durch wiederholte Versuche genau ermittelt wie viel C. C. der Uranoxydauflösung zum Ausfällen von 0,05 oder 0,10 Gr. PO_5 erforderlich sind, so lässt sich durch Rechnung und Vermischen der Lösungen mit Wasser im Mischcylinder annähernd die Uranoxydlösung so stellen, dass je ein C. C. derselben die in einen C. C. enthaltene PO_5, entsprechend 0,01 Gr. ausfällt. Durch wiederholte Versuche und durch Zusetzen kleiner Quantitäten Wasser oder einer concentrirteren Uranoxydlösung bringt man es leicht dahin, dass sich nun die beiden Lösungen innerhalb der Grenzen von $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{20}$ C. C. bei Mengen von 10—20 C. C. äquivalent sind und dass die möglichen Fehler also höchstens innerhalb der Grenzen von 0,005 bis 0,001 Gr. PO_5 liegen. Durch grosse Sorgfalt lassen sich aber diese Grenzen noch mehr einengen und wenn man sich gewöhnt hat einen nur leisen Anhauch von Färbung als das Ende der Fällung mit Sicherheit zu erkennen, so genügt weniger als ein Tropfen der Uranoxydlösung zur Induction.

Die so hergestellte Uranoxydlösung dient nun zur eigentlichen Bestimmung. Die PO_5 enthaltende Lösung mag sie neutral oder sauer sein, wird mit Ammon, essigsaurem Natron und dann mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Etwa nicht gelöstes phosphorsaures Eisenoxyd, (Eisenoxydul und Thonerde darf in der Lösung nicht enthalten sein) wird durch Filtration getrennt und nun ganz so wie bei der Titrirstellung verfahren. Je $\frac{1}{10}$ C. C. der bis zur eintretenden Reaction verbrauchten Uranoxydlösung entspricht 0,001 Gr. PO_5. Erwärmen der PO_5 haltigen Lösung befördert die Abscheidung und Klärung. Will man als Controle noch eine Gewichtsanalyse später vornehmen, so behandelt man dieselbe Mischung unter Zusatz von etwas mehr Uranoxyd in der von Knop angegebenen Weise. Hat man zu viel Uranoxyd beim Titriren zugesetzt, und steht Material zur Wiederholung des Versuches nicht zu Gebote, so setzt man von der zur Titrestellung der Uranoxydlösung benutzten PO_5-Auflösung etwa 5 C. C. zu und titrirt in bekannter Weise zurück.

Als Vorsichtsmaassregel sei hier noch schliesslich erwähnt, dass man die PO_5 enthaltende Lösung ungefähr in demselben Concentrationsgrade anwendet, wie die Normalphosphorsäurelösung und nur in Mengen von 10—15 C. C. In sehr verdünnten Lösungen scheidet sich nämlich das phosphorsaure Uranoxyd etwas langsamer ab, wie diess auch bei sehr verdünnten Lösungen mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia der Fall ist. Vollkommener ist die Abscheidung des $(Ur_2O_3)_2PO_5$ wenn es noch Gelegenheit hat NH_3 aufzunehmen. Aus diesem Grunde setze ich auch immer Ammoniak sowie essigsaures Natron zu, damit nicht etwa Schwefelsäure oder Salzsäure frei werde.

XXVI.

Ueber Natriumamid.

Die Einwirkung verschiedener Verbindungen auf Natriumamid haben Beilstein und Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII. 88) folgendes Resultat gegeben.

Leitet man *Kohlenoxydgas* über das Amid, $NaNH_2$, so beginnt letzteres schon bei mässiger Wärme zu schmelzen und zu kochen, indem viel Ammoniak (ein secundäres Zersetzungsproduct) entweicht. Ist die Masse wieder erstarrt, so besteht sie aus Cyannatrium und Natron. Demnach ist die Zersetzung so vor sich gegangen: $NaNH_2$ und $2\dot{C}$ $= NaH_2N$ und $2\ \dot{H}$.

Unter ähnlichen Erscheinungen wirkt Schwefelkohlenstoff auf das Amid, aber das Product der Einwirkung ist Schwefelcyannatrium und der Zersetzungsprocess dieser: $NaNH_2$ und $2\ CS_2 = NaC_2NS_2$ und 2 HS. Die Auflösung der tiefgelbbraunen Masse in Wasser gibt mit Essigsäure und essigsaurem Kupferoxyd erst einen gelben Niederschlag von Kupferrhodanürrhodanid, dann einen weissen von Kupferrhodanür, und während das Ansäuerns mit Essigsäure entweicht viel Schwefelwasserstoff.

Trocknes Kohlensäuregas wird in schwachem Strom vollständig unter Schmelzung des Natriumamids aufgenommen, bei starkem Strom sublimirt etwas carbaminsaures Ammoniak. Die zuletzt feste fleischrothe Masse, mit Salpetersäure neutralisirt, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der in Ammoniak schwerlöslich ist und aus $Ag_2C_2N_2$ besteht. Dieses verpufft beim Erhitzen heftig und zeigt Cyanflamme im Rohr und einen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand (AgCy?), mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es Ammoniak.

Wird die wässerige Lösung des Products der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid mit Essigsäure angesäuert, dann mit neutralem essigsauren Kupferoxyd versetzt und mit Kali allmählich neutralisirt, so scheidet sich ein dunkelbraunes Kupfersalz aus, welches, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, einen krystallisirbaren weissen Körper neben braunen Zersetzungsproducten liefert. Der weisse Körper ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, bildet seideglänzende Prismen, die bei 190° schmelzen, weiter erhitzt Ammoniakgeruch verbreiten, ein weisses Sublimat und einen braunen Rückstand geben, der sich bei Rothgluth völlig verflüchtigt, und die Zusammensetzung des *Cyanamids* besitzen, nur finden sich bei der Analyse etwa 3 p. C. weniger Stickstoff als die Rechnung verlangt. Diese krystallisirte Substanz aber liefert mit Silbersalzen nicht mehr einen gelben Niederschlag und mit Kupfersalzen keinen braunen, wie oben erwähnt, was dagegen das reine direct dargestellte Cyanamid thut. Das von Limpricht früher dargestellte Cyanamid verhielt sich aber wie die weisse Substanz, schmolz bei 190° und lieferte mit Silber- und Kupfersalz keinen Niederschlag. Die gelbe Silberverbindung, aus reinem Cyanamid gewonnen, gab bei der Analyse ebenfalls 3 p. C. Stickstoff zu wenig. Trotz dessen und da sie für diesen Ausfall nur in der Schwierigkeit der Stickstoffbestimmung einen Grund suchen können, betrachten die Verf. das fragliche Cyanamid als eine Wasserstoffsäure, Amidanwasserstoff $H_2C_2N_2$, und die weissen Krystalle so wie das von selbst umgewandelte Cyanamid Limpricht's nennen sie *Param* (Paracyanamid).

Die Einwirkung von Salzsäuregas auf Natriumamid giebt Chlornatrium und Ammoniak, von Chloräthyl, Chlornatrium, Ammoniak und Leuchtgas, kein Aethylamid, von Phosgengas keinen Harnstoff, von Chlorelayl kein Glykokoll, aber Explosion, eben so mit Chloroform, wenn darauf geschlagen wird, von Chlor- und Jodammonium kein polymeres Ammoniak.

Die Darstellung des zu den Versuchen gebrauchten Natriumamids geschah in kleinen Kolben, deren je sechs, nach Art der Woolf'schen Flaschen mit einander verbunden, in einem Sandbad standen und mit je 2 Grm. Natrium gefüllt wurden, nachdem alle mit Wasserstoff gefüllt waren. Darauf wurde ein Strom trocknes Ammoniakgas eingeleitet und das Sandbad stark geheizt. Das blaue Amid schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen braunen, dann olivengrünen bis fleischrothen Masse, die trotz des zerreissenden Glases sich darin lange unzersetzt aufbewahren lässt. Die Zusammensetzung dieses Amids ergab sich zu $NaNH_2$, wie schon Gay-Lussac, Thénard und Davy gefunden hatten.

XXVIII.
Notizen.

1) *Ueber die Lösungen der Manganoxydsalze*

theilt H. Rose in den Berichten der Berl. Akad. Folgendes mit:

Das Manganoxyd ist eine so schwache Base, dass es aus vielen seiner Salze durch Wasser ausgeschieden wird, und dass es oft nicht möglich ist, es überhaupt in Lösungen zu erhalten.

Die Phosphorsäure giebt dem Manganoxyd eine grössere Beständigkeit und schützt es gegen die Ausscheidung durch Wasser. Die Lösung des phosphorsauren Manganoxyds hat *einige so auffallende* Eigenschaften, dass man

sie nicht richtig ihrer Natur nach erkannt hat. Sie hat, wie die Lösungen des Manganoxyds in Sauerstoffsäuren überhaupt, eine Purpurfarbe, die der der Uebermangansäure so ähnlich ist, dass sie allgemein für eine Uebermangansäure von grösserer Beständigkeit gehalten worden ist. — Die Lösung des dem Manganoxyde entsprechenden Chlorids theilt die Purpurfarbe der Verbindungen des Oxyds mit Sauerstoffsäuren nicht; sie sieht bekanntlich im concentrirten Zustand dunkelschwarzbraun aus. Setzt man zu einer solchen Lösung syrupartige Phosphorsäure, so wird die Farbe nicht verändert; bei Verdünnung mit Wasser tritt aber die Purpurfarbe hervor.

Wenn man braunes Bleisuperoxyd mit Salpetersäure erhitzt, und eine geringe Menge einer Manganoxydullösung hinzufügt, so wird die Flüssigkeit schön purpurfarben. Durch diese Reaction, welche Walter Crum angegeben hat, kann man die kleinsten Mengen von Manganoxydul auf nassem Wege entdecken. Die Purpurfarbe der Lösung rührt von Manganoxyd, nicht von Uebermangansäure her.

---

2) *Neue Basis.*

H. Rose berichtete der Berl. Akad. am 1. Novbr. v. J. über eine Arbeit der Herren Heintz und Wislicenus über eine neue, durch Zersetzung des Aldehydammoniaks gewonnene Basis, die bisher nur durch v. Babo jedoch nur im unreinen Zustande untersucht worden ist, und welche nach der Formel des Ammoniumoxydes zusammengesetzt ist, in dem aber jedes der vier Wasserstoffäquivalente durch das Radical C_4H_3 vertreten wird. Nicht ganz trocknes Aldehydammoniak färbt sich nämlich, vorzugsweise unter der Einwirkung des Lichtes und der Wärme, schnell gelb und giebt dabei Wasser und viel Ammoniak aus. Die Temperatur des Wasserbades genügt, um in kurzer Zeit eine grosse Menge Aldehydammoniak zu zersetzen, was am besten in einem Kolben mit langem, aufrechtstehendem Condensationsrohre geschieht. Das

Ammoniak entweicht hierdurch, während die Dämpfe des Wassers und des Aldehydammoniaks sich an den Wänden verdichten und in den Kolben zurückfliessen. Es bleibt zuletzt eine in der Wärme syrupdicke, braune und bitter schmeckende Masse zurück, welche nach dem Verdampfen alles Wassers hart und brüchig harzartig wird. Dieses ist die neue Basis in unreinem Zustande. Zu ihrer Reindarstellung wird sie in Schwefelsäure gelöst und das schwefelsaure Salz durch starken Alkohol gefällt. Zur Befreiung von beigemengtem Ammoniaksalz wird es in Wasser gelöst und die Basis durch kaustisches Kali in Gestalt brauner Flocken gefällt, und diese auf dem Filtrum gesammelt. Durch die alkoholische Lösung wird dann Kohlensäure geleitet, welche sich mit dem überschüssigen Kali, nicht aber mit der neuen Basis verbindet. Nach vollständigem Trocknen wird diese durch absoluten Alkohol unter Rücklassung von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali ausgezogen. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung dieses ganzen Reinigungsverfahrens erhielten die Hrn. Heintz und Wislicenus eine Substanz, deren Analysen gleichmässige und zu einer Formel führende Resultate ergaben. Die vollkommen reine Basis bildet, aus der alkoholischen Lösung durch Verdampfung gewonnen, eine harzartige, völlig unkrystallinische rissige und spröde Masse von bitterem Geschmack. Ihre Farbe ist im durchfallenden Lichte rothbraun — im reflectirten dunkler mit einem Stich ins Violette. Die Oberflächen und Bruchflächen zeigen einen starken Glanz. Im Mörser zerrieben, stellt sie ein gelbbraunes Pulver dar. In Wasser löst sie sich sehr schwer, und zwar in kaltem mehr als in warmem; die Lösung schäumt wie dünnes Seifenwasser. Aether löst nichts davon, Alkohol vereinigt sich damit in jeder Menge. Ihre Lösungen reagiren schwach, aber deutlich alkalisch. Von den letzten Spuren hygroskopischen Wassers ist sie nur schwer zu trennen, doch darf sie beim Trocknen nicht zu hoch erhitzt werden, indem sie sich schon bei 180° nach vorhergehendem Schmelzen unter Ausgabe flüchtiger, brenzlicher Producte und Zurücklassung einer glänzend schwarzen Kohle zer-

setzt. Unter den flüchtigen Producten der trocknen Destillation tritt neben Ammoniak und Wasser ein stark basisch reagirendes, in Alkohol und Säuren lösliches Oel auf, welches aus mindestens zwei verschiedenen Körpern besteht. Die Trennung und nähere Untersuchung beider gelang nicht, da die Verf. nur geringe Mengen zu ihrer Disposition hatten und diese durch ihre ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit in Ammoniak und ein braunschwarzes unlösliches Pulver, namentlich bei Gegenwart von Säuren, bald ganz geschwunden waren. Bei 120° getrocknet ergaben zwei Kohlenstoff- und Wasserstoff- und zwei Stickstoffbestimmungen die Formel $C_{16}H_{13}NO_2$, oder, als Ammoniumoxydhydrat geschrieben; $N(C_4H_3)_4O + HO$.

Die Herren Heintz und Wislicenus schlagen für sie den Namen *Tetrelallylammoniumoxydhydrat* vor, indem sie das Radical C_4H_3 als das eines dem Allylalkohol homologen aber nicht dargestellten Alkohols von der Formel $C_4H_3O + HO$ ansehen, den sie Elallylalkohol nennen, da er sich, analog der Darstellung des gewöhnlichen Allylalkohols aus dem Propylen, aus dem Elayl gewinnen lassen muss.

Das Tetrelallylammoniumoxyd verbindet sich mit Säuren, Kohlensäure ausgenommen zu Salzen, welche meist leicht löslich in Wasser, doch unlöslich in absolutem Alkohol sind.

Das Tetrelallylammoniumchloridhydrat, durch Lösen der Basis in Salzsäure und Verdampfen des Ueberschusses derselben gewonnen, ist eine unkrystallisirbare, sehr hygroskopische glänzende Masse von tief dunkelbrauner, stark ins Violett spielender Farbe. Es besitzt nach zwei Chlorbestimmungen und einer Verbrennungsanalyse die Formel $N(C_4H_3)_4Cl + HO$. — Mit Platinchlorid in wässriger Lösung zusammengebracht, fällt daraus ein gelbbrauner unkrystallinischer Niederschlag, der bei 150° getrocknet die Formel $N(C_4H_3)_4Cl + PtCl_2$ hat, bei nur 120° getrocknet aber noch ein Aequivalent Wasser enthält. — Auch Goldchlorid giebt in der wässrigen Lösung des Tetrelallylammoniumchlorids einen ganz ähnlichen Niederschlag. Beim Kochen verschwindet derselbe indessen unter Re-

duction von Gold, welches sich in mikroskopischen Octaëdern absetzt.

Mit Schwefelsäure stellten die Verf. zwei Salze dar: ein neutrales und ein saures. Ersteres entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Basis mit einer zur vollständigen Fällung nicht ganz zureichenden Menge mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure; hat trocken das Ansehen der Chlorverbindung, zerfliesst aber nicht an der Luft. Es enthält auf ein Aequivalent Basis ein Aequivalent Säure und bei 100—120° getrocknet kein Wasser. — Wird bei der Vermischung der Lösung der Basis mit Schwefelsäure diese im Ueberschuss zugesetzt, so fällt das saure Salz. Es löst sich, wie das neutrale, leicht in Wasser, aber gar nicht in Alkohol und Aether, glänzt stark und ist von fuchsrother Farbe. Es hat die Formel $2[N(C_4H_3)_4O] + HO + 3SO_3$.

Das neutrale oxalsaure Salz fällt beim Vermischen der alkoholichen Lösungen der Oxalsäure und der Basis, wenn letztere im Ueberschusse bleibt. Es hat das Aussehen des neutralen schwefelsauren Salzes und enthält Basis und Säure zu gleichen Aequivalenten. Ein saures Salz, welches in Alkohol leicht löslich ist, und an der Luft schnell Wasser anzieht, wird gewonnen, wenn der Basis Oxalsäurelösung im Ueberschuss zugesetzt wird. — Auch die Weinsäure giebt eine in Alkohol, die Gerbsäure eine selbst in Wasser unlösliche Verbindung.

In innige Beziehung tritt diese Arbeit zu einer (d. Journ. LXVII, 242) von Natanson veröffentlichten über ein Ammoniumoxydhydrat, in welchem nur *ein* Aequivalent Wasserstoff durch das Radical C_4H_3 vertreten ist. Dieses Natanson'sche „Acetylammoniumoxyd“ ist dem Tetrelallylammoniumoxyd der Herren Heintz und Wislicenus in seinem physikalischen und chemischen Verhalten sehr ähnlich. Seine Darstellung aus dem Elaylchlorür unterstützt entschieden noch die Ansicht, nach welcher es Elallylammoniumoxyd zu nennen ist.

---

3) *Eigenschaften des elektrolytisch dargestellten Antimons.*

In Bezug auf die frühere Mittheilung (s. dies. Journ. LXIV, 439) über explodirendes Antimon hat sich durch neue Versuche Gore's herausgestellt (Pogg. Ann. CIII, 486), dass die Beschaffenheit der Lösung von wesentlichem Einfluss auf die Eigenschaften des niedergeschlagenen Antimons ist.

Wenn nämlich die Lösung aus 30 Th. Wasser, 5 Th. Brechweinstein, 5 Th. Weinsäure und 2 Th. Salzsäure besteht, so wird das Metall silbergrau, krystallinisch und von 6,55 spec. Gew. Ist sie dagegen aus 3—4 Th. Brechweinstein in 1 Th. gewöhnlichen Antimonchlorür zusammengesetzt, so scheidet sich explodirendes Antimon als amorphe Masse von 5,78 spec. Gew. aus. Dieses erwärmt sich durch Ritzen von 16° C. bis 232° C. und ist gegen das erstere elektropositiv sowohl in Säuren als Alkalien, auch in einer aus beiden Metallen construirten Thermokette.

4) *Nachweis des Jods.*

Die sehr empfindliche Methode der Jodnachweisung mittelst Eisenchlorids (s. dies. Journ. LXXIV, 123) hat Hempel nachträglich durch zwei noch empfindlichere ersetzt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 102). Statt des Eisenchlorids nämlich wendet er Platinchlorid oder Palladchlorür an, aber wenn die Lösung ausserdem Schwefelwasserstoff enthält, folgende Methode, welche die Feinste ist:

Man giebt die zu prüfende Flüssigkeit in ein farbloses Reagensglas und setzt zu je 1 C. C. derselben 0,02 C. C. concentrirter reiner Schwefelsäure, dann so viel Lösung von übermangansaurem Kali, dass die umgeschüttelte Flüssigkeit deutlich roth ist und endlich auf je 1 C. C. 0,03 C. C. kalt gesättigte Oxalsäurelösung. Wenn das Reagensglas 2 Minuten in kochendem Wasser gestanden hat, stellt man es nachher mit seinem klaren Inhalt in Schnee und Eis und setzt zu je 1 C. C. 0,04 C. C. ganz

frisch bereiteten und klar filtrirten Kleister, aus 1 Th. Stärkemehl und 50 Th. Wasser im heissen Wasserbade bereitet, ferner 0,01 C. C. frisch dargestellter Lösung von 1 Th. Jodkalium in 40 Th. Wasser. Unmittelbar nach dem Umschütteln stellt man das Reagensglas auf eine Unterlage weissen Papiers und daneben ein anderes Glas als Gegenversuch mit genau denselben Substanzen und reinem Wasser, in denselben Mengenverhältnissen. Der Versuch zeigt bei Anwesenheit von Jod sogleich oder nach kurzer Zeit eine blaue Färbung, jedenfalls früher als der Gegenversuch, und der Unterschied in der Farbenintensität zwischen Versuch und Gegenversuch ist mindestens 1 Stunde lang sichtbar; auch tritt bei reinen Reagentien im Gegenversuch nicht vor 2 Minuten die Färbung ein.

Es ist jedoch zu bemerken, dass zu diesem Verfahren salpetersäurehaltige Flüssigkeiten gar nicht und eisenhaltige erst nach Entfernung des Eisens sich eignen. Letzteres geschieht kurz so: die mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung wird mit übermangansaurem Kali bis zur sichtbaren Färbung versetzt, durch jodfreies Alkali schwach übersättigt und vom Eisenoxyd abfiltrirt.

Ferner ist nothwendig die frische Bereitung des Stärkekleisters im Auge zu behalten. Ein Kleister der ½ Stunde gestanden hat, ist für feine Versuche nicht mehr brauchbar. Der Verf. meint, dass die dem Amylon beigemengten eiweissartigen Substanzen, indem sie im Oxydiren begriffen sind, die Verbindung des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs mit dem Wasserstoff des Jodwasserstoffs sehr schnell veranlassen, und daher kann oft ein Gegenversuch eher und intensiver die Färbung geben als der Versuch, wenn man zu beiden nicht gleich frischen Kleister in *gleicher Menge* zusetzt.

Die Jodkaliumlösung bleibt einen Tag lang brauchbar, wenn der Ueberschuss aus der Pipette in das Standgefäss nicht herausgeblasen und das letztere nicht in die Sonne gestellt wird. Eben so muss bei der vorstehend beschriebenen Probe nach dem Zusatz von Oxalsäure das Sonnenlicht abgehalten werden, denn $\dddot{J}$ und $5\ddot{\bar{C}} = J, 10\ddot{C}$

und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 5HJ = 6J + 5\dot{H}$. Hätte das Sonnenlicht eingewirkt, so würde sich nachher beim Erhitzen Jod verflüchtigen.

Wenn man zur Erkennung des Jods Platinchlorid oder Palladchlorür anwenden will, so sammelt man das ausgeschiedene Jod in Chloroform an und schüttelt so lange, bis die zugleich mit ausgeschiedenen dunklen Niederschläge von Platin- und Palladjodür an die Oberfläche des Chloroform getreten sind. Es lässt sich zwar Platinchlorid zu dieser Reaction in neutralen wie sauren Wässern brauchen, aber wegen des Gehalts des Wassers an organischen Stoffen ist es besser, mit Salzsäure anzusäuern ehe das Platinchlorid zugesetzt wird.

Vermittelst Platinchlorid und Palladchlorür liess sich noch $\frac{1}{5000}$ Milligrm. nachweisen, vermittelst der zuerst angeführten Methode noch $\frac{1}{50000}$ Milligrm.

---

5) *Cyansäure und Amelid aus Harnstoff.*

Wenn nach C. Weltzien (Ann. d Chem. u. Pharm. CVII, 219) Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure (zu gleichen Aequivalenten) bis 40° erwärmt wird, so steigert sich die Temperatur schnell auf 130—150° und in den vorgeschlagenen stark abgekühlten Condensationsröhren verdichten sich Cyansäure (in der ersten) und Cyamelid (in den folgenden). Einerseits zerfällt der Harnstoff in Cyansäure, Cyanursäure und Ammoniak, welches letztere bei der Phosphorsäure bleibt, $C_2O_2N_2H_4 = NH_3$ und $\dot{H}\dot{C}y$ andererseits in Wasser und Amelid, $3.C_2O_2N_2H_4 = C_6H_4N_4O_4$, $2NH_3$ und $2\dot{H}$.

Neben der Cyanursäure bildet sich noch ein Körper, der nicht näher untersucht werden konnte und sich in silberglänzenden Prismen ausschied. Er war löslicher als Cyanursäure und luftbeständig.

---

6) *Doppelsalze des Tetramethyl- und -äthylammoniums.*

H. Risse hat folgende Verbindungen dieser Basen untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 223):

Teträthylammonium - Quecksilberjodid, $N(C_4H_5)_4J + 2HgJ$, scheidet sich in hellgelben glänzenden Schuppen aus, wenn die alkoholische Lösung von Teträthylammoniumtrijodid mit Quecksilber erwärmt wird. Die Krystalle sind in Wasser kaum löslich.

Tetramethylammonium-Quecksilberjodid, dem vorigen analog, erhält man auch auf ähnliche Art, die gelben Prismen, $N(C_2H_3)_4J + 2HgJ$, sind in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich. Man gewinnt dieses Salz auch durch Behandlung von Quecksilberjodid mit überschüssigem Tetramethylammoniumjodid.

Eine Verbindung mit 3 Atomen Jodquecksilber erhält man, wenn das Tetramethylammonium-Pentajodid mit Quecksilber digerirt wird. Es scheidet sich aus der eben entfärbten Lösung in citronengelben Schuppen aus $(C_2H_3)_4NJ + 3HgJ$, welche in kaltem Wasser kaum, in Weingeist ziemlich sich lösen, von heissem Wasser aber zersetzt werden. Bei der Entstehung des Salzes scheidet sich Quecksilberjodür aus, und wenn die Digestion zu lange dauert, bildet sich neben dem erwähnten Salz auch das erste hellgelbe mit 2 Atomen HgJ, insofern nämlich aus $(C_2H_3)_4NJ + 3HgJ$ und Hg unter Abscheidung von HgJ das Salz $(C_2H_3)_4NJ + 2HgJ$ entsteht. Man kann daher willkürlich aus der einen Verbindung die andere darstellen, wenn man Tetramethylammoniumjodid mit überschüssigem Quecksilberjodid in das citronengelbe Salz und dieses durch Quecksilber in das hellgelbe überführt.

Die Analyse dieser Verbindungen geschah durch Digestion mit Kalilauge und Einleiten von Schwefelwasserstoff, wodurch eine Lösung entstand, aus welcher durch Essigsäure das Schwefelquecksilber abgeschieden wurde. Aus dem Filtrat fällte man das Jod durch eine stark mit Salpetersäure versetzte Silberlösung, nachdem Schwefel-

wasserstoff durch Erwärmen entfernt war. Das Schwefelquecksilber wurde nochmals gelöst und wieder als Schwefelmetall niedergeschlagen.

---

7) *Darstellung von Acetamid und Benzamid.*

Durch eine Mittheilung von Bunsen veranlasst, versuchte T. Petersen (Ann. der Chem. und Pharm. CVII, 331) durch Destillation von Salmiak mit essigsaurem Natron Acetamid zu gewinnen, und der Erfolg entsprach der Voraussetzung. In die Vorlage ging eine dicke ölartige Flüssigkeit über, welche krystallinisch erstarrte. Durch langsames Verdunsten des Wassers und nachherige Destillation wurde das Acetamid rein in langen Nadeln erhalten, deren Analyse 23,66 p. C. Stickstoff lieferte. Die Zersetzung geschieht also: $C_4H_3NaO_4$ und NH_4Cl = $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N, 2\dot{H}$ und NaCl.

Eben so leicht erhält man das Benzamid auf analoge Weise. Dasselbe sublimirt in den obern Theil des Gefässes, und das übergehende wässrige Destillat enthält noch davon gelöst.

Zusammengesetzte Ammoniumbasen, wie Teträthylammoniumjodid, zerlegen sich mit essigsaurem Natron anders. Ein Theil der Base wird in die Nitrilbase und das Jodid des Alkoholradicals zerlegt, die sich jedoch nachher wieder verbinden, ein anderer Theil zersetzt sich in den esssigsauren Aether, das Jodmetall und die Nitrilbasen z. B.

$$N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} J \text{ und } C_4H_3NaO_4 = NaJ, \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ (C_4H_5) \end{matrix}\right\} O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

---

8) *Ueber die Campholsäure.*

Zufolge ihrer Formel könnte man diese Säure als ein Glied der homologen Reihe betrachten, zu welcher die Acrylsäure, Angelicasäure etc. gehören. Dann müsste sie beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Caprylsäure liefern. L. Barth (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 249) hat diese Spaltung versucht, aber ohne zu dem vermutheten Resultat zu gelangen.

Es schied sich aus der schmelzenden Masse die zähe Verbindung der Campholsäure aus, und das überschüssige Alkali schmolz nicht mehr damit zusammen. Bei Erhöhung der Temperatur entwich ein aromatischer Rauch und die Substanz erlitt tiefer gehende Zersetzung.

---

9) *Dimorphie der krystallisirten Kieselsäure.*

In einer sehr grossen Anzahl von Melaphyren findet sich ein Gemengtheil, der bisher als Fettquarz bezeichnet wurde, aber nach Dr. Jenzsch (Pogg. Ann. CV. No. 2 p. 320) ein selbstständiges Mineral ist, welches er mit dem Namen „*Vestan*“ belegt.

Dieses Mineral trifft man in deutlichen Krystallen nur selten an, und in losen nur wenn die umschliessende Gesteinsmasse stark verwittert ist und dann sind auch die Krystalle nicht mehr frisch. Dagegen lassen sich aus dichten Massen desselben durch Spaltung Individuen gewinnen, die nach zwei Richtungen deutlich spaltbar sind und deren Flächenneigung allenfalls mit dem Reflexionsgoniometer gemessen werden kann. Darnach ist der Vestan triklinisch (ein- und eingliedrig) und zwar enthält er (vollständig schematisch an ein Individuum übertragen) die Flächen eines ersten und zweiten Hemi-Prisma, ein wenig geneigtes Doma zur Ebene der Brachydiagonale und ein steileres Doma zur Ebene der Makrodiagonale, das makro- und brachydiagonale Flächenpaar und ein Hemiprisma, welches die Combinationskante zwischen den Flächen des ersten Hemiprismas und des makrodiagonalen Flächenpaars ab-

stumpft. Isolirte Krystalle fand der Verf. am südwestlichen Fusse des Dreh-(Tröh-)Berges im Thüringer Wald und in der Gegend bei Zwickau, und die Flächen dieser stehen in genauem Zusammenhang mit den Spaltungsflächen der aus dichtem Material erhaltenen Individuen.

Der Vestan ist seiner Zusammensetzung nach Kieselsäure und enthielt in 100 Th.

$\dddot{Si}$	99,46	—
$\dot{Mn}$	0,41	0,22
$\dot{Ca}$	0,50	0,18
$\dot{Mg}$	0,19	0,18
$\dot{Cu}$	0,36	—

Das specifische Gewicht des Minerals ist = 2,659 bei 28° C. Es verliert in der Weissgluth nichts an Gewicht und ändert dabei nicht sein specifisches Gewicht, es ist unschmelzbar, löst sich in Soda und Boraxperle, nicht ganz in der Phosphorsalzperle, völlig in schmelzendem Kalihydrat und wird durch Sodalösung im Kochen nur wenig angegriffen.

Der Vestan ist meistens wasserhell durchsichtig und von lebhaftem Fettglanz, bisweilen jedoch nelkenbraun, grau, apfel — olivengrün, braun und roth, welche Farben von Verwitterungsproducten des Melaphyrs herrühren, die in die Sprünge des Vestans eindrangen. Auch das durchsichtige Mineral wird geglüht und abgelöscht ungemein rissig und trübe und lässt sich dann zwischen den Fingern zu feinen Nadeln zerdrücken. Die nelkenbraune Farbe verschwindet im Glühen.

Die Härte des Minerals ist etwas grösser als die des Quarz, sein Bruch ebenfalls muschlig, aber die Stücke sind stumpfer als beim Quarz. Es ritzt den Quarz, wird aber vom Topas geritzt.

Flusssäuredämpfe wirken auf Vestan weniger als auf Quarz, aber er verwittert leichter als der gemeine Quarz.

10) *Analyse von Zinkblüthe.*

Die Zinkblüthe von Santanar, welche T. Petersen und E. Voit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 48) analysirt haben, stimmt nicht mit der von Smithson aufgestellten Formel $\dot{Z}n_3\ddot{C}+3\dot{H}$, welche 16 p. C. Wasser und 74 p. C. Zinkoxyd fordert, überein

Die Resultate der Analysen waren für Proben a aus dem Innern grösserer Massen ausgebrochen, b dieselben nach $\frac{1}{4}$ Jahr wieder untersucht folgende:

	a. Mittel aus 5 Anal.	b.
$\dot{Z}n$	73,1	74,43
$\ddot{C}$	15,1	13,81
$\dot{H}$	11,8	11,45

Spec. Gew. = 3,252.

a. entspricht der von Lefort durch Fällung erhaltenen Verbindung $\dot{Z}n_8\ddot{C}_3\dot{H}_6$, b. der Formel $\dot{Z}n\ddot{C}+2\dot{Z}n\dot{H}$.

Nach längerer Zeit schien keine Veränderung weiter einzutreten.

Bei gelinder Erwärmung schon verliert die Zinkblüthe Kohlensäure und Wasser. Sie löst sich bis auf geringe fremde Beimengungen völlig in einem Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak.

Dieselbe Zinkblüthe fand M. Braun zusammengesetzt aus

$\dot{Z}n$	73,15	73,83
$\ddot{C}$	13,33	14,32
$\dot{H}$	12,96	11,87
ksilicat	1,34	—
	100,78	100,02

---

11) *Meteorstein von Ohaba in Siebenbürgen.*

Der am 10. October 1857 bei Ohaba, östlich von Carlsburg, niedergefallene Meteorit bildet nach Dr. Hörnes (Pogg. Ann. CV, 334) eine unregelmässige dreiseitige Pyramide von $14\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und 29 Pfund Gewicht, von

deren krummen Seiten zwei glatt sind, während die dritte und die Basis die an Meteorsteinen bekannten muschelförmigen Eindrücke haben.

Der Bruch ist lichtgrau bläulichgrau und zeigt kugelige Absonderungen, wenige Olivinkörner und viel Eisen (grob und fein) nebst Magnetkies. Die Rinde ist dünn und matt. Spec. Gew. bei 12,6° R. = 3,1103.

Die Analyse ergab nach Dr. Bukeisen in 100 Th.

Unlösliches Silicat (Olivin)	44,83
Lösliches „ (Augit etc.)	18,27
Eisen (nickelhaltig)	23,76
Schwefeleisen	13,14

einzeln

Fe	21,40
Ni	1,80
Fe_7S_8	13,14
$\dddot{\bar{Si}}$	36,60
$\dot{Mg}$	23,45
$\dot{Fe}$	1,75
$\dot{Mn}$	0,15
$\dddot{\bar{Al}}$	0,28
$\dot{K}\dot{Na}$	0,98
$\dot{Fe}\dddot{\bar{Cr}}$	0,56
$\dot{Ca}$ und P	Spuren.

---

12) *Gallenanalyse des Wels.*

Die Galle eines im Bodensee gefangenen Welses von 90 Pfund Gewicht war gelbbraun, von neutraler Reaction. Sie wurde von Vogtenberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 66) analysirt. Das Resultat war nach Lehmann's Methode erhalten:

Wasser	94,48
Gallensaure Salze	3,63
Fett	0,23
Schleim u. Farbstoff	1,48

Der geringere Schwefelgehalt von 5,12 p. C. in den gallensauren Salzen lässt vermuthen, dass neben der Taurocholsäure auch Glykocholsäure vorhanden war, wie diess auch Scherer bei der Galle des Störs annimmt.

XXVIII.
Ueber den blauen Stinkfluss von Wölsendorf in der Oberpfalz.

Von

Prof. Dr. **Schafhaeutl.**

Im 5. u. 6. Hefte des LXXIV. Bandes, p. 325 dieser Zeitschrift findet sich ein Auszug aus einer Arbeit des Herrn Prof. Schönbein, über ein höchst interessantes Mineral, den sogenannten blauen *Stinkfluss* von *Wölsendorf*, von welchem ich eine Untersuchung bereits vor 15 Jahren im 46. Bande, Heft III, Jahrg. 1843, p. 344 der Ann. der Chem. u. Pharm. von Liebig bekannt gemacht hatte.

Schon in diesem Aufsatze ist aus dem eigentlichen Namen Wölsendorf Welserdorf geworden, und in des Herrn Prof. Schönbein's Abhandlung ist es endlich in Weserdorf verwandelt. Das Kirchdorf *Wölsendorf*, so steht der Name in der Karte des bayer. Generalquartiermeisterstabes geschrieben, liegt in der bayer. Oberpfalz, an der Nab oder dem Nabflusse, etwas mehr als eine Stunde Wegs südlich von der Stadt Nabburg, die sich auf jeder auch nur einigermaassen vollständigen Karte findet.

Was diesen Flussspath für den Chemiker wie Geognosten, so interessant macht, das ist der starke Geruch nach unterchloriger Säure, der sich stets bemerklich macht, sobald die Textur des Minerals selbst verletzt wird. Als dieser Flussspath mittelst eines kleinen Stollenortes bergmännisch gewonnen wurde, war der Geruch so heftig, dass die Häuer heftiges Kopfweh und oft Erbrechen davon bekamen.

Ganz dieselben Wirkungen bringt der Chlorkalk hervor, wenn man ihn in solchen Strecken böser Wetter halber ausstreut.

Wenn der dunkelviolblaue Flussspath blos nach dem meist auf das Octaëder führenden Blätterdurchgange sorgfältig gespalten wird, so entwickelt sich kein Geruch, sobald man aber die Textur des Minerals selbst verletzt,

wird der Geruch sogleich bemerklich, er dauert, wenn man das Mineral im Achatmörser zerreibt, auch so lange fort, als noch ein Körnchen durch das Pistill zerdrückt werden kann, kurz, so lange, bis das Mineral in ein unfühlbares Pulver durch Zerreiben verwandelt ist.

Der verstorbene Oberbergrath v. Fuchs nannte diesen Geruch in seiner „*Naturgeschichte des Mineralreichs*" *jodähnlich*, wohl nur durch die blaue Farbe des Minerals dazu verleitet. Ich habe dagegen in dem oben citirten Aufsatze erklärt, dass der Geruch, welcher sich beim Zerreiben etc. dieses Flussspathes entwickele, ganz derselbe sei, den Chlorkalk, der Luft ausgesetzt, von sich giebt.

Ich habe ferner angegeben:

1) dass es mir nicht gelungen, auch nur eine Spur von Jod oder Brom in dem Mineral aufzufinden, dass hingegen sogar Wasser aus dem zerriebenen Mineral ein Salz ausziehe, das Chlor und Kalk enthalte;

2) dass das zerriebene Mineral, so lange es riecht, Lakmuspapier bleiche;

3) dass die Farbe desselben zu dem riechenden Stoff in keiner Beziehung stehe;

4) dass die blaue Farbe organischen Ursprungs sei und sogar Stickstoff enthalte, indem, wenn man das Mineral in der Retorte glüht, sich gegen das Ende des Glühens etwas Salmiak entwickelt, während das lebhaft decrepitirende Mineral durchscheinend rubin- oder cochenilleroth wird und sich zuletzt ganz entfärbt. Zu gleicher Zeit entwickelt sich Kohlensäure.

Durch sehr viele abgeänderte Versuche hatte ich mich überzeugt, dass der Geruch und die bleichende Eigenschaft des Pulvers sowohl als des Wassers, welches mit dem Pulver zusammengerieben wurde, von der unterchlorigen Säure oder überhaupt von derjenigen herrühren müsse, welche im Chlorkalk thätig ist.

Liebig wünschte die Existenz der chlorigen Säure in diesem Minerale bestimmter nachgewiesen, und allerdings war wahrscheinlich durch ein Versehen des Copisten ein ganzer Satz ausgeblieben, in welchem angegeben wurde, dass das Wasser, welches sich beim Glühen des

Flussspathes oben am Halse der Retorte sammelt, eben so bleichend wirke, jedenfalls Chlor und Chlorwasserstoffsäure enthalte, ja dass concentrirte Salpetersäure selbst aus dem geglühten Rückstande eine Chlorverbindung ausziehe.

Berzelius endlich spottete über meine Angaben, und damit war der ganzen Arbeit der Todesstoss gegeben. Keine Seele kümmerte sich weiter um diese meine Angaben, die, wenn sie sich bestätigten, was sich denn doch a priori nicht verneinen liess, von gleich hohem Interesse für den Chemiker wie den Geognosten sein müssten. Ich für meine Person hatte mich durch eine Masse von Versuchen, selbst in grossem Maasstabe, von der Richtigkeit meiner Schlüsse vollkommen überzeugt, und würde auch der ganzen Sache nicht weiter erwähnt haben, wenn mir nicht gegenwärtig ein Zufall Veranlassung gegeben hätte, die Sache neuerdings wenigstens in Erinnerung zu bringen.

Dass ein so leicht zersetzbares Salz, das man noch nie in der Natur gefunden hatte, im Flussspath vorhanden sein sollte, — war den Chemikern so unwahrscheinlich, dass, den Oberbergrath v. Fuchs ausgenommen, selbst in München kein Mensch an die Richtigkeit meiner Beobachtungen glaubte.

Mein Freund, Prof. A. Buchner, der sich von der bleichenden Kraft dieses Flussspathes wohl überzeugte, glaubte doch nichts weniger, als dass die chlorige Säure dem Spathe diese bleichende Eigenschaft ertheilen sollte, und hatte dagegen das Ozon in Verdacht.

Als uns vor zwei Jahren Herr Prof. Schönbein besuchte, veranlassten Prof. v. Kobell und Buchner denselben, mit einem Stück Stinkflusse in obiger Beziehung Versuche anzustellen. Prof. Schönbein unternahm diese Versuche, fand aber kein Ozon, erhielt dagegen gerade so wie ich, alle die Reactionen, die Chlorkalk hervorbringt.

Er machte seine Versuche in den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel bekannt, aus welchen dann auch eine Notiz in dieses Journal übergegangen ist.

Unbegreiflich ist es mir, wie das Vorhandensein einer bleichenden Chlorverbindung in diesem Minerale noch bis zu dieser Stunde bezweifelt werden konnte.

Wenn man nicht mit zu kleinen Mengen arbeitet, lässt sich das Chlor in der unzweideutigsten Weise abscheiden. Ich will von den vielen Methoden, die ich versuchte, einige angeben.

Ich arbeitete Anfangs immer mit 50—58 Grammen. Man zerschlägt den Flussspath mittelst eines Schlegels, so dass er in Stücken nach den Blätterdurchgängen zerfällt, die nur noch so gross sind, dass sie durch den Retortenhals in die Retorte gebracht werden können.

Man erhitzt nun die zur Hälfte vollgefüllte Retorte über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge und schlägt eine verdünnte angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vor. Wird der Versuch bei der Nacht gemacht, so erscheint der ganze Bauch der Retorte, so bald der Flussspath zu decrepitiren anfängt, mit den brillantesten, hellblauen, ihren Platz rasch wechselnden Sternen bedeckt, welche so lange andauern als Flussspathstückchen in der Retorte decrepitiren. Sobald der Flussspath zu decrepitiren beginnt, setzt sich auch Feuchtigkeit am obern Theil des Halses an, die zuletzt wenigstens zwei Drittheile der Länge der Röhre einnimmt; bei stärker fortgesetztem Glühen erscheint endlich als Grenze der Feuchtigkeit gegen den Bauch der Retorte zu, im letzten Viertheile des Halses ein gelblich weisser, dichter Anflug.

Die vorgeschlagene Flüssigkeit wird von den durchgehenden Gasen nicht getrübt. Schneidet man aber nach dem Versuche den Retortenhals dicht über dem Anflug ab, und untersucht nun den Inhalt des Retortenhalses, so findet man, dass die Flüssigkeit Chlorwasser ist. Auch der Anflug ist sehr leicht im Wasser löslich, wird von Schwefelwasserstoff nicht verändert, wirkt nicht auf Stärkekleister u. s. f.

Bringt man den erkalteten, weissgewordenen, decrepitirten Flussspath in eine tubulirte Retorte, giesst rauchende Salpetersäure in dieselbe, so entwickelt sich neuerdings bei gelindem Erhitzen, oft unter Aufbrausen, je nach-

dem das Glühen fortgesetzt wurde, ein Gas, das in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen starken Niederschlag hervorbringt, der Chlorsilber ist.

Auch aus der rückständigen Säure in der Retorte lässt sich noch Chlor fällen.

Uebergiesst man den decrepitirten weissen Flussspath mit Wasser, so löst auch dieses ein Kalkchlorit auf. Wird hierauf der Rückstand in der Retorte noch mit rauchender Salpetersäure übergossen, so entwickelt sich oft unter schwachem Brausen Chlorgas.

Arbeitet man mit mehreren Pfunden, so lässt sich das Chlor auch überdestilliren. Schlägt man Quecksilber vor die mit Stickgas gefüllte Retorte, so kann man das entweichende Sauerstoffgas recht gut nachweisen, und die Quecksilber-Oberfläche überzieht sich mit grauem Chlorquecksilber.

Wenn man den Flussspath mit Wasser zerreibt, so kann man die Chlorverbindung schon in dem Wasser nachweisen.

Aus einer geringen Quantität von etwa 15 Grammen lässt sich das Chlor ebenfalls abscheiden, wenn man in einen etwas tiefen Porcellanmörser den in ganzen Stücken eingebrachten Flussspath mit einem Gemenge von gelber rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd übergiesst, den Mörser mit einer Filtrirplatte aus Porcellan überdeckt, und durch die Oeffnung in der Platte, durch welche die Handhabe des Pistills geführt ist, den Flussspath nach und nach zerstösst und zuletzt zerreibt.

Die Salpetersäure zersetzt die unterchlorige Säure und das Silberoxyd verbindet sich mit dem freien Chlor sogleich zu Chlorsilber.

Man verdünnt nach dem Zerreiben das Gemenge mit Wasser, wartet die Klärung ab, decantirt und zieht endlich das Chlorsilber mit Ammoniak aus. Auch wenn man den Flussspath auf obige Weise bloss mit rauchender Salpetersäure zerreibt, die verdünnte Flüssigkeit sich dann klären lässt, kann man aus derselben Flüssigkeit das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd fällen.

Was mich eigentlich zu diesen Bemerkungen veranlasst, ist der Fundort des in Rede stehenden Minerals.

Wölsendorf liegt am westlichen Rande eines bedeutenden Granitgebietes. Der Granit enthält schwarzen, etwas ins Graue sich ziehenden Glimmer, der oft so hervorragend auftritt, dass das Gestein schichtenartige Structur annimmt und also zu Gneiss wird.

Der Granit ist von mehreren Gängen durchzogen, die hauptsächlich von Ost nach West streichen, oft Bleiglanz führen, und als Gangmasse Fluss- und Schwerspath enthalten.

Ein solcher und zwar sehr mächtiger Flussspathgang ist der in Rede stehende bei Wölsendorf. Die Hoffnung, hier Erze zu finden, war Veranlassung, dass man mit einem kleinen Stollen ansass. Man fand aber ausser dem blauen Flussspath nichts weiter als einige Schmitze von *Eisenglimmer*.

Der Flussspath dieses Ganges ist im frischen Zustande dunkelviolblau, tritt stets in krystallinischen Massen auf, und es finden sich nur wenige smaragd- oder grasgrüne Partien darunter. Wo die Flussspathausfüllung unterbrochen ist, finden sich die freien Stellen des Spathes stets mit einer Drusenhaut von Quarzkrystallen überzogen, die oft faltig und keilförmig ins Innere der Masse dringen. Hie und da, wiewohl im Ganzen sehr selten, findet man gelben *Uranglimmer* angeflogen.

Liegt dieser Flussspath lange an der Luft, so wird seine Oberfläche matt und so tief dunkelblau, dass sie wie schwarz erscheint. Diess rührt nicht etwa von einer Oxydation des Farbstoffes hèr, sondern von einer Veränderung der Oberfläche. Unter der Lupe erscheint eine glänzende Blätterdurchgangsfläche als ein Gewebe von Blättchen, die in der Regel nahezu senkrecht stehen, und hie und da zu Büscheln sich vereinigen, welche mit einer vollkommen ebenen, das Licht reflectirenden beinahe rechtwinklig aufgesetzten Fläche enden. Diese einzelnen Flächen oder flachen Pünktchen sind in verhältnissmässig weiten Zwischenräumen von einander getrennt, dennoch aber liegen sie alle in einer Ebene, und diese Anordnung der kleinen

reflectirenden Ebenen ist es, welche dem freien Auge den Anblick eines glänzenden Blätterdurchgangs verschafft.

In der dunkelschwarzen, scheinbar verwitterten Oberfläche nun sind zwar die sich durchkreuzenden Blätter geblieben, es fehlen ihnen aber die reflectirenden Flächen an ihren Enden. Diese Enden sind scharf keilförmig ausgezackt, ohne alle rechtwinkelig auf den Blättern stehende Flächen. Dass Licht wird desshalb unregelmässig von von den Blättchen reflectirt, und dadurch erscheint die nun unebene Oberfläche matt und dunkel. Es ist als ob eine gasförmige, eingeschlossene Flüssigkeit die spiegelnden Pünktchen zerstreut und während ihrer Ausdehnung gleichsam weggesprengt hätte.

Das unterchlorigsaure Salz ist nämlich in dem Flussspath als Mutterlauge eingeschlossen, wie die Mutterlauge in den Kochsalzkrystallen. Es scheint freies Gas zugleich im Zustande der Compression miteingeschlossen zu sein, weil die geringste Verletzung der Textur der Krystalloberfläche sogleich den Chlorgeruch bemerkbar macht.

Da der Flussspath immer krystallinische Structur zeigt, so scheint er sich aus der Lösung eines Kalksalzes gebildet zu haben.

Dass sich Fluorcalcium in Gangräumen einer Gebirgsmasse bildet, deren eine Bestandtheil, der Glimmer nämlich, fluorhaltig ist, lässt sich unschwer begreifen.

Will man in den Spalten der weichen, granitischen Masse Kalkhydrat annehmen, so ist die Bildung von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk leicht erklärlich. Vielleicht während sich Glimmer aus der Feldspathmasse herausbildete und Fluor in seine Mischung aufnahm, verwandelte Fluorwasserstoffsäure das Chlorcalcium in Fluorcalcium, das krystallisirend einen geringen, unzersetzten Theil von unterchlorigsaurem Kalke in seinen Höhlungen einschloss.

Wir könnten vielleicht auch noch auf einem zweiten Wege die unterchlorige Säure herleiten:

Es findet sich, wie schon oben bemerkt, auch noch Eisenglanz in kleinen Partien im Feldspath eingesprengt. Bekanntlich absorbirt trocknes Eisenoxydhydrat das Chlor-

gas, und diese Verbindung giebt schon in der Siedehitze Chlor, aber auch unterchlorige Säure.

Wenn einmal Fluor vorhanden ist, so lässt sich wohl auch die Bildung von Fluorsiliciumgas erwarten, das von der feuchten Masse des Fluorcalciums zersetzt, die krystallinische Quarzkruste bildete, welche alle freien Stellen der Flussspathgangmasse bedeckt.

Die Gegenwart in der Hitze so leicht zersetzbarer Verbindungen beweist, was auch Professor Schönbein auffiel, dass der Flussspathgang mit seinen Einschlüssen von Bleiglanz, Eisenglanz, nicht in einer Temperatur entstanden sein könne, welche sich der Rothglühhitze näherte.

Dass hier von der so beliebten Lehre „vom hohen Drucke", welcher das Decrepitiren des Flussspathes und die Zersetzung des Hypochlorits und des blauen Farbstoffes im Flussspath verhindert haben sollte, keine Anwendung gemacht werden kann, beweisen die vielen leeren Räume in der Gangmasse, welche Platz für vieletausendmal grössere Quantitäten gasförmiger, flüssiger und fester Substanzen darbieten als die sind, welche sich in dem Flussspath fest eingeschlossen erhalten haben.

Die Quarztheile des den Gangraum ausfüllenden Flussspathes stehen übrigens an vielen Stellen mit den Quarzantheilen des Granits und Gneisses in so inniger Verbindung, dass schon desshalb angenommen werden muss, auch die Granitmasse sei noch wasserweich und von Flüssigkeit durchdrungen gewesen, als sich die Gangspalte bildete und von Flussspath ausgefüllt wurde, und beide, der Granit sowohl, als die Flussspathgangmassen können unmöglich Product feurigen Flusses gewesen sein.

Zum Schluss will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dass der Name des Minerals, dessen Analyse ich in derselben oben citirten Abhandlung pg. 330 gab, nicht Didrimit, wie er gedruckt ist, sondern *Didymit* heissen muss.

XXIX.
Ueber die isomeren Modificationen des Zinnoxyds.

Von
H. Rose.

(Aus den Sitzungsberichten der Berliner Akademie.)

Der Verfasser hat schon in einer früheren Abhandlung (s. dies. Journ. XLV, 76) ausführlich über die wesentlichen Unterschiede der beiden isomeren Modificationen des Zinnoxyds berichtet. Ausser den angeführten Reactionen unterscheiden sie sich in ihren Lösungen in Chlorwasserstoffsäure noch auffallend durch ihr verschiedenes Verhalten bei der Destillation.

Wird die Lösung des Zinnchlorids oder des krystallisirten Zinnchloridhydrats in Wasser der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers zuerst zwar etwas Chlorwasserstoffsäure, dann aber Chlorwasserstoffsäure und Zinnoxyd zugleich, oder vielmehr es verflüchtigt sich Zinnchlorid gemeinschaftlich mit den Wasserdämpfen, und es bleibt etwas Zinnoxyd zurück. Auch durch einen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure kann die Verflüchtigung des Zinnchlorids nicht gehindert, und dasselbe nicht zersetzt werden. Dampft man so lange ab, bis die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen, so werden die Dämpfe derselben vom wasserfreien Zinnchlorid begleitet, und es bleibt etwas schwefelsaures Zinnoxyd zurück, das durch lange Berührung mit wenigem Wasser sich in demselben lösen kann. Selbst auch ein Zusatz von Salpetersäure ist nicht im Stande die Verflüchtigung des Zinnchlorids zu verhindern. Es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Zinnchlorid und Salpetersäure; beim stärkeren Erhitzen des Rückstands geht wasserfreies Zinnchlorid über, und es bleibt Zinnoxyd zurück.

Wird hingegen die chlorwasserstoffsaure Lösung des Zinnoxyds *b*, das vermittelst Salpetersäure und metallischen Zinns erhalten, *und* durch Auswachen mit Wasser von

aller Salpetersäure befreit worden ist, der Destillation unterworfen, so trübt sie sich durchs Erhitzen; es destillirt nur Chlorwasserstoffsäure, und kein Zinnoxyd über, und nur zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte fast trocken geworden ist, bildet sich etwas weniges Zinnchlorid, das überdestillirt. Auch wenn die Lösung noch mit vieler Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, so verhält sie sich ebenso. Vermischt man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Oxyds *b* mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch sogleich ein dicker Niederschlag entsteht, und unterwirft sie der Destillation, so destillirt nur Chlorwasserstoffsäure und endlich Schwefelsäure über, und es bleibt schwefelsaures Zinnoxyd zurück. Selbst durch einen Zusatz von Salpetersäure, durch welche die chlorwasserstoffsaure Lösung des Oxyds *b* getrübt wird, wird bei der Destillation kein Zinnoxyd als Zinnchlorid verflüchtigt, nur wenn der Rückstand in der Retorte ganz dick wird, bildet sich eine geringe Menge von Zinnchlorid.

Aus diesem verschiedenen Verhalten der Lösungen des Zinnchlorids, und der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds *b*, wenn sie der Destillation unterworfen werden, ergiebt sich, dass in letzterer Lösung die Chlorwasserstoffsäure und das Zinnoxyd sich nicht zu Chlorid vereinigen. Der Unterschied beider Lösungen besteht also wohl wesentlich darin, dass die eine wirkliches Chlorid enthält, die andere aber chlorwassertoffsaures Zinnoxyd, und der Unterschied der beiden Modificationen des Zinnoxyds, des *a* und des *b* Oxyds liegt darin, dass wenn sie aus verchiedenen Lösungen geschieden sind, sie nach ihrem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure entweder sogleich Chlorid oder chlorwasserstoffsaures Oxyd bilden.

Die Chloride und die Lösungen von Oxyden anderer Metalle in Chlorwasserstoffsäure verhalten sich bei der Destillation nicht auf eine so eigenthümliche Art wie die Verbindungen des Zinns.

Wird *Antimonoxyd* oder Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung der Destillation unterworfen, so geht zuerst mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure über, später Antimonchlorid, und endlich

verflüchtigt sich wasserfreies Chlorid. Fügt man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung Salpetersäure, so entweicht bei der Destillation Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, aber kein Antimon; nur zuletzt wenn keine Salpetersäure sich mehr entwickelt, destillirt eine sehr geringe Menge des Superchlorids -Sb -Cl$_5$ über, das sich zum Theil als krystallinisches festes Hydrat absetzt, zum Theil durch den Einfluss der Hitze unter Chlorentwicklung in Antimonchlorid -Sb -Cl$_3$ zersetzt wird.

Aus einer Lösung der *arsenigen Säure* in Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt sich bei der Destillation, wenn sie anfängt concentrirt zu werden, Arsenikchlorid und es bleibt kein Rückstand in der Retorte. Versetzt man eine solche Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so wird bei der Destillation gleich anfangs viel Arsenikchlorid verflüchtigt, und es destillirt dasselbe so lange über, bis die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt; die rückständige Schwefelsäure enthält aber noch bedeutende Mengen von arseniger Säure.

Wird eine wässerige Lösung von arseniger Säure mit Salpetersäure versetzt, und der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat kein Arsenik, das als Arseniksäure in der Retorte zurückbleibt. Der Erfolg ist derselbe, wenn man eine chlorwasserstoffsaure Lösung der arsenigen Säure mit Salpetersäure versetzt und der Destillation unterwirft. Auch wenn man zu einer wässrigen Lösung von arseniger Säure chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, oder wenn man durch die Lösung der arsenigen Säure in Chlorwasserstoffsäure Chlorgas leitet, und darauf die Lösungen der Destillation unterwirft, so findet man im Destillate kein Arsenik, oder nur Spuren, die durchs Sprützen übergerissen worden sind. — Wird eine Lösung von Arseniksäure mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, der Destillation unterworfen, so findet man im Destillate kein Arsenik, und nur zuletzt gehen Spuren von Arsenikchlorid über, der Erfolg ist derselbe, wenn man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der Arseniksäure concentrirte Schwefelsäure hinzufügt.

Da man bei gerichtlichen Untersuchungen jetzt häufig

aus der durch Arsenik vergifteten organischen Substanz das Arsenik als Arsenikchlorid durch Destillation zu gewinnen sucht, so giebt der Verfasser in der Abhandlung ausführlich die Vorsichtsmaassregeln an, die beobachtet werden müssen, um alles Arsenik, auch wenn dasselbe als Arseniksäure in der organischen Substanz vorhanden ist, als Arsenikchlorid zu verflüchtigen.

XXX.
Ueber Verbindungen der Erdmetalle mit organischen Substanzen.

(Im Auszuge aus dem XXXIII. Bande des Jahrganges 1858 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.)

W. Hallwachs und A. Schafařik theilen über ihre diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen vorläufig Folgendes mit:

Metallisches *Magnesium*, grob zerkleinert und mit seinem gleichen Volumen *vollkommen* entwässerten Jodäthyl in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Jodäthyl an und setzt Jodmagnesium ab; bei + 100° geht die Zersetzung ziemlich schnell vor sich; bei + 150° bis + 180° sind 5 Grm. Jodäthyl in einem Tage zersetzt; das Magnesium ist in eine weisse Masse verwandelt, die Flüssigkeit verschwunden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht mit Heftigkeit Gas und die weisse Masse liefert erhitzt ein farbloses flüchtiges Liquidum, welches penetrant zwiebelartig riecht, bei der kleinsten Spur hinzutretender Luft weisse Wolken von Magnesia absetzt und an der Luft erwärmt dichte weisse Dämpfe verbreitet, aber sich nicht von selbst entzündet. Es besteht wahrscheinlich aus freien Kohlenwasserstoffen mit Spuren von *Aethylmagnesium*; die Hauptmenge des letzteren ist offenbar in der weissen Masse mit Jodmagnesium verbunden, denn diese behält auch noch nach anhaltendem und starkem Erhitzen die Eigenschaft Wasser

mit explosionsartiger Heftigkeit zu zersetzen, wobei bedeutende Erhitzung eintritt und ein penetrant riechendes Gas entwickelt wird.

Fein zerschnittenes *Aluminiumblech* mit seinem doppelten Volumen Jodäthyl eingeschmolzen greift letzteres erst über $+100^0$ an; bei $+180^0$ geht die Zersetzung sehr rasch; in zwei Tagen sind 5 Grm. Jodäthyl zersetzt und in ein dickes syrupähnliches Liquidum verwandelt, trübe durch einen grauen Schlamm (Silicium- und Eisengehalt des käuflichen Aluminiums). Beim Oeffnen entweicht wenig Gas, aber jeder Tropfen des Liquidums verbrennt an der Luft mit prachtvoller Feuererscheinung und unter Bildung weisser, brauner und violetter Dämpfe: zugleich fliegen lockere Flocken von Thonerde-Pompholyx herum. Der Röhreninhalt, im Kohlensäurestrome abdestillirt, lässt ein schweres farbloses Oel von ungemein hohem Siedepunkte übergehen, welches wahrscheinlich *Aethylaluminium* ist und ebenfalls Wasser auf das heftigste zersetzt. Es ist leicht einzusehen, dass auch, wenn kein Aluminiumjodür (AlJ) gebildet wird, das Aethylaluminium doch eben so gut Al_2Aet_3 als Al Aet (oder vielmehr Al_2Aet_2) sein kann.

Pulverförmiges *Vanadin* (aus VCl_3 durch Wasserstoff reducirt) greift Jodäthyl bei $+180^0$ nur langsam an und liefert ein tiefrothes Liquidum, dessen nähere Untersuchung bis jetzt am Mangel des Materials scheiterte. Es ist von entscheidender Wichtigkeit, ob hier Aet VJ (analog Telluräthyljodür Aet TeJ) oder Aet_3VJ (analog Riche's Met_3WJ) entsteht.

Phosphor, *Selen* (beide amorph) und *Tellur* greifen das Jodäthyl leicht und rasch an, liefern auch wohl nur die schon bekannten Verbindungen; *Bor* und *Silicium* haben dagegen noch keine bestimmten Resultate gegeben, wiewohl nicht zu zweifeln ist, dass auch hier entsprechende Verbindungen existiren. Ebenso gedenken wir noch *Beryllium* und *Zirkonium* in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

XXXI.

Beiträge zur Kenntniss der Vanadinverbindungen.

Von

Adalbert Schafařik.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. Bd. XXIII.)

(Das Material aus welchem der Verf. das Vandin darstellte, war zum Theil gerbsaures Vanadinoxyd, zum Theil unreines vanadinsaures Natron aus Uranpecherz bereitet.) Diese Substanzen wurden mit gleichviel eines Gemenges aus gleichen Theilen salpetersauren und kohlensauren Natrons gemischt, portionenweise in einen rothglühenden Eisentiegel eingetragen, bis zum Schmelzen erhitzt, ausgegossen, zerschlagen und mit Wasser bis zur Lösung gekocht. Der dunkelbraune Bodensatz enthielt Eisen, Mangan, Kupfer, Thon, Kalk; die Lösung arsensaures, molybdänsaures, scheelsaures, vanadinsaures Natron; sie wurde stark eingeengt und mit Salmiak (in Stücken) gesättigt. Nach einigen Tagen war das vanadinsaure Ammoniak möglichst vollständig gefällt; es wurde decantirt, mit Salmiaklösung und Alkohol gewaschen, getrocknet und geröstet. Hierbei ergab sich immer, dass bei kleinen Mengen von Rohlauge, deren Fällung denn auch bald beendet war, das vanadinsaure Ammoniak rein weiss ausfiel und geglüht leicht schmelzbare schön krystallinisch erstarrende Vanadinsäure lieferte, während bei der Fällung grösserer Quantitäten das Salz gelblich ausfiel und beim Rösten nicht ein rothes, sondern ein braunes unschmelzbares Pulver gab. Die Ursache fand sich in der Scheelsäure, welche anfangs leicht lösliches neutrales Ammoniaksalz bildet, das dann in das schwer lösliche, saure Salz ($3AmO.7WO_3$ Lotz) übergeht, welches an sich schwer löslich, in Salmiaklösung noch schwerer sich löst und somit dem Niederschlage sich beimengt. Das leichtlösliche molybdänsaure Ammoniak wird durch Salmiak nicht gefällt und bleibt somit in der Mut-

terlauge. Diese enthält noch vanadinsaures Ammoniak, welches durch Salmiak nicht vollständig fällbar ist, ferner scheelsaures und molybdänsaures Ammoniak: sie wird einfach zum Trocknen gebracht und im verschlossenen Tiegel bis zum Verdampfen des Salmiaks geglüht. Beim Auslaugen behält man alles Molybdän, Scheel und Vanad als graues Pulver, Gemische von Oxyden und Nitriten. Ich erhielt aus meinen Materialien wenigstens doppelt so viel Scheel- und Molybdänsäure als Vanadsäure. Zur Reinigung der rohen Vanadsäure fand ich zwei Mittel, entweder Extraction derselben durch kaustisches Ammoniak und erneuerte Fällung dieser Lösung durch Salmiak, wobei ein blendend weisses ganz krystallinisches Ammonium-Vanadat resultirte, oder aber wiederholte anhaltende Digestion derselben mit (wenig) verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze, so lange die Schwefelsäure noch gefärbt wurde. Hierbei entstand eine schön rothbraune Lösung von schwefelsaurer Vanadinsäure ($VO_3 . 3 SO_3$ Berzelius, Fritzsche), und es blieb nur ein Gemenge von Scheelsäure und Scheeloxyd. Die Lösungen konnten unmittelbar zur Trockne verdampft und geglüht werden; ich zog es vor sie durch Oxalsäure in schwefelsaures Vanadoxyd zu verwandeln, bis zum beginnenden Verdampfen der freien Schwefelsäure einzuengen, abzukühlen, den blaugrünen Krystallbrei von schwefelsaurem Vanadoxyd abzupressen, mit Alkohol zu waschen und zu glühen. (Die Scheidung des Vanads vom Scheel auf diese Weise gelingt ganz scharf und ist vielleicht selbst quantitativ ausführbar.) Aus der Mutterlauge des schwefelsauren Salzes fällt man durch Alkalien Vanadinoxyd und verwandelt dieses durch Glühen mit Salpetersäure ebenfalls in Vanadinsäure. Ich erhielt so im Ganzen etwa 30 Grm. reine Säure, mit denen ich meine Versuche gemacht habe. Später gewann ich durch Zersetzung von Vanadinsuperchlorid mit Wasser eine noch reinere Säure, die geschmolzen in strahligen Krystallnadeln von 30—40 Mm. Länge und 2—3 Mm. Breite anschoss, aber dennoch keine bestimmbaren Krystalle lieferte. Die nirgend genau beschriebenen Farben der Vanadinsäure ähneln ausserordentlich denen des krokonsauren Kupferoxydes; nur ist die

braune Körperfarbe mehr rothbraun, und — so wie die metallisch-demantglänzende blaue Oberflächenfarbe — viel tiefer als beim Krokonate. Das Pulver ist schmutzig rostfarben (okergelb); dagegen erhält man durch Eindampfen salpetersaurer Vanadinoxydlösungen ein intensiv ziegelrothes Pulver, vielleicht amorphe Säure.

Ich konnte die Gelegenheit nicht vorbeigehen lassen, die *noch unbekannte Dichte* und das *Atomvolum der Vanadinsäure* zu bestimmen: ich fand sie bei zwei Versuchen (mit 2,7 und 1,4 Grammen) resp. 3,472 und 3,510 bei $+20^0$ C. im Mittel also 3,491. Die Säure aus reinem Superchlorid bereitet und prachtvoll krystallisirt, wurde fein gerieben und im Pyknometer ausgekocht. Da das Vanad in den meisten seiner chemischen Verhältnisse als ein Mittelglied zwischen Scheel und Molybdän erscheint, so war vorauszusetzen, dass die drei homologen Säuren dieser Gruppe dasselbe Atomvolum haben würden.

Nun besitzt die Scheelsäure nach Karsten das Atomvolum $\frac{116}{7,14} = 16,2$. Für die Dichte der Molybdänsäure ist mir nur die Angabe von Bergmann (3,46) bekannt, die offenbar viel zu niedrig ist, da sie das Atomvolum $= \frac{70}{3,46} = 20,3$ macht. Ich unternahm daher mit sehr schön krystallisirter und fein geriebener Säure zwei Bestimmungen, welche die Zahlen 4,423 und 4,370 bei $+20^0$ C. ergaben. Letztere Zahl ist genauer und gibt das Atomvolum $\frac{70}{4,37} = 16,0$, also eine gute Uebereinstimmung mit der Scheelsäure. Dagegen ergiebt die oben gefundene Dichte der Vanadinsäure ihr Atomvolum zu $\frac{92,5}{3,491} = 26,5$, also gänzlich abweichend. Nun aber stimmt diese Zahl genau mit dem Atomvolumen der dreiatomigen Sauerstoffverbindungen der Arsenreihe, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Arsenige Säure AsO_3 Dichte: 3,72—3,70 Karsten
Atomvolum: 26,6—26,7
Antimonoxyd SbO_3 Dichte; 5,56 Mohs
Atomvolum: 25,9
Wismuthoxyd BiO_3 Dichte: 8,174 Karsten, 8,97 Boullay
Atomvolum: 28,4—25,9

Wir haben also das merkwürdige Factum, dass das specifische Volum der Vanadinsäure (auch das des Metalles, wie später gezeigt wird) die Vanadverbindungen anderswohin versetzt, als die sonstigen Analogien (namentlich der Formeltypus der Verbindungen), nämlich aus der Scheelgruppe in die Arsengruppe. Dieser Umstand gewinnt an Interesse dadurch, dass das Vanadinbleierz $PbCl + 3\dot{Pb}_3 \overset{\cdots}{V}$ mit den analogen Salzen der fünfatomigen Säuren der Arsenreihe (Apatit $CaCl + 3\dot{Ca}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, Kampylit $PbCl + 3\dot{Pb}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ und Pyromorphit $PbCl + 3\dot{Pb}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$) isomorph ist. Bekanntlich hat Kenngott*) daraus, so wie aus dem 3,21 p. C. betragenden Verluste in Rammelsberg's Analyse des Obirer Vanadinites**) den Schluss gezogen, dass in diesem Minerale eine Uebervanadinsäure VO_5 angenommen werden müsse; aber abgesehen davon, dass Isomorphismus und analoge Constitution gar nicht nothwendig zusammenhängen, wie ja Kalkspath und Natronsalpeter, Arragonit und Kalisalpeter, übermangansaurer Baryt und Glaubersalz u. m. a. beweisen, abgesehen davon, dass der erwähnte Verlust in Rammelsberg's eigener Bemerkung***) seine vollkommene Erklärung findet, bieten die merkwürdigen Briegleb'schen****) Doppelsalze, $NaF + PO_5$, $3NaO + 24HO$ und $NaF + AsO_5$, $3NaO + 24HO$, welche mit Alaun NaO, SO_3

*) Pogg. XCIX, 95.

**) S. dies. Journ. LXVIII, 244 u. Pogg. XCVIII, 249.

***) L. c. Anm. Rammelsberg versuchte zuerst das Vanadin als Oxyd zu fällen, und dieses durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammon in Vanadsäure zu verwandeln, „wobei aber in Folge der heftigen Gasentwicklung ein Theil der Substanz mechanisch fortgerissen wurde und so einen Verlust erzeugte.“ R. musste dann mit Salpeter schmelzen, in Wasser lösen und die Vanadsäure durch Salmiak als Ammonsalz fällen, was nie vollständig geschieht.

****) Dies Journ. LXVIII, 307.

$+Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$ isomorph sind, eine Erscheinung, die schlagend auf unsern Fall passt, nämlich Isomorphismus von Sulfaten (dreiatomige Säure) und Phosphaten (fünfatomige Säure). Auch bietet das Atomvolum der Vanadsäure eine näher liegende Erklärung: Das Atomvolum der wasserfreien Arsensäure ist nach Karsten $\frac{115}{3,734} = 30,8$, eine Zahl, die vom Atomvolum der arsenigen Säure und Vanadsäure (26,5—26,7) nicht mehr abweicht, als auch sonst die Atomvolumina entschieden zusammengehöriger Stoffe differiren; und da der Isormophismus des Vanadinbleierzes mit den genannten Mineralien eigentlich blosser Homöomorphismus ist*), so darf man auch keine Gleichheit ihrer Atomvolumen weder im Ganzen noch in den Bestandtheilen erwarten. Entschieden gibt das nahe Zusammenfallen der Atomvolume von Vanadsäure und Arsensäure, verbunden mit dem Factum der Briegleb'schen Salze, wie misslich auch noch bei starren Körpern der Schluss von dem specifischen Volumen der Bestandtheile auf die des Ganzen sein mag, immer eine einfachere und mit den Thatsachen mehr harmonirende Erklärung der Isomorphie von Vanadinit mit der Apatitgruppe als die Annahme Kenngott's.

Die Darstellung des Vanadinsuperchlorides aus der Säure, welche dazu nicht ganz rein zu sein braucht, ist eine ziemlich einfache und leichte Operation. Die möglichst fein geriebene und mit ihrem Gewichte an Kienruss gemengte Säure wird in einem Rohr aus hartem Glase zuerst in trockenem Wasserstoffgas geglüht, hierauf der Wasserstoff durch Kohlensäure vertrieben, und endlich bei dunkler Rothgluth trockenes Chlorgas durchgeleitet; das Superchlorid entsteht mit der grössten Leichtigkeit und

---

*) Rammelsberg *l. C.* Schabus. Pogg. C. 297. Grundkantenwinkel der Bipyramide beim

		Atomvolum
Vanadinit	142° 30′ Ramm. 143° 0′ Schabus;	20,6 Ramm.
Kampylit	142° 7′ G. Rose	20,7
Pyromorphit	142° 15′ G. Rose	19,2
Apatit	142° 16′—25′ G. Rose	158—164

condensirt sich im kälteren Ende des Rohres. Dieses ist in eine Spitze ausgezogen, die durch einen Kork mit einem in Wasser, besser in Schnee oder Eis, gekühlten U-Rohre verbunden ist; um nichts von der im Gasstrome äusserst flüchtigen Substanz zu verlieren, leitet man die entweichenden Dämpfe in Wasser oder verdünntes Ammoniak. Rasch füllt sich das U-Rohr mit einem Liquidum, welches in Folge unvermeidlicher Spuren von Feuchtigkeit durch ausgeschiedene amorphe Vanadinsäure fast blutroth erscheint und an der Luft heftig raucht. Berzelius vertrieb das absorbirte Chlor durch einen Luftstrom, ich fand Rectification bequemer, und zwar destillirte ich das Rohproduct (aus dem Oelbade) durch eine haarförmig ausgezogene Knieröhre unmittelbar in stark gekühlte Glasröhren, die sofort zugeschmolzen wurden. Bequem ist die Darstellung durch gelindes Erhitzen von Vanadinoxydul (VO) im Chlorgase, wobei es sich in reine geschmolzene Vanadsäure und in Superchlorid spaltet: $3VO + 6Cl = VO_3 + 2VCl_3$. Ich habe das Chlorid auch auf diese Weise dargestellt und durch Analyse seine Identität mit dem aus Vanadinoxydul und Kohle dargestellten nachgewiesen; denn nach den verwickelten Verhältnissen der Scheel- und Molybdänoxychloride wäre es fast natürlich gewesen, in dem auf zweite Art bereiteten Superchloride ein Oxychlorid zu suchen.

Das Vanadinsuperchlorid ist ein klares äusserst agiles goldgelbes Liquidum, das an der Luft heftig raucht und dicke zinnoberrothe Wolken von amorpher Vanadinsäure verbreitet; mit Wasser gemischt, wird es dicklich und blutroth, beim Erhitzen schön blau, durch Bildung von Chlorid VCl_2; mit viel Wasser gibt es eine klare blassgelbe Lösung, die beim Eindampfen, ohne blau zu werden, rothe pulverige Vanadinsäure zurücklässt. Sein Siedepunkt liegt bei $+127{,}0^0$; ich bestimmte denselben mit 10 Grammen reiner umdestillirter Substanz. Die Thermometerkugel reichte halb in die Flüssigkeit und das Quecksilber stand während des lebhaften Siedens bis zum letzten Tropfen fest auf $125{,}5^0$; die Correction für den Quecksilberfaden war $1{,}54^0$ ($T = 125{,}5^0$ $t = 30^0$; $N = 105{,}5^0$ nach Kopp's Bezeichnung). Im Oelbade hatte ich früher den Siedepunkt

trotz aller Vorsicht um fast 10° zu hoch gefunden. Der Dampf des Superchlorids ist rein und intensiv gelb wie der des Chlors. Die Dichte des Vanadinsuperchlorides ergab sich bei zwei Versuchen (mit 6,6 und 6,1 Grammen Substanz) resp. zu 1,763 und 1,765 bei +20°C. im Mittel = 1,764; daraus folgt das Atomvolum zu $\frac{175}{1,764} = 99,2$. Mit den homologen Superchloriden des Scheels und Molybdäns ist kein Vergleich möglich, da dieselben fehlen, wohl aber mit den dreiatomischen Chloriden der Arsengruppe. Allerdings wissen wir durch Kopp's classische Untersuchungen, dass die Atomvolumina von Flüssigkeiten nur bei ihren Siedepunkten streng vergleichbar sind, und an einer Untersuchung über die Ausdehnung des Vanadinsuperchlorids durch die Wärme, um daraus das Atomvolum beim Siedepunkte zu berechnen, fehlt es leider; indess reicht ein Blick auf Koppp's letzte Uebersichtstafel*) hin, ein merkwürdiges Verhältniss erkennen zu lassen, welches uns diese Lücke auszufüllen erlaubt, dass nämlich die flüssigen flüchtigen Chloride einfacher Radicale von annähernd gleichen Siedepunkten sich ohne Rücksicht auf ihre moleculare Zusammensetzung in gleichen Temperaturintervallen (von 0° bis zum Siedepunkte) fast gleich viel ausdehnen. Die Zahlen mögen sprechen:

Schwefelchlorür	S_2Cl	Siedepunkte:	144°	Kopp
Zinnchlorid	$SnCl_2$		115°	Pierre
Titanchlorid	$TiCl_2$		136°	„
Arsenchlorür	$AsCl_3$		134°	„
Antimonchlorür	$SbCl_3$		223°	Kopp

Ausdehnung von	0°—144°	= 0,159	(des Volums bei 0°)
„ „	0°—115°	= 0,154	„ „ „ „
„ „	0°—136°	= 0,155	„ „ „ „
„ „	0°—134°	= 0,152	„ „ „ „
„ „	73°—223°	= 0,144	„ „ „ 73°

Es wird daher erlaubt sein, die Dichte des Vanadinsuperchlorids durch die Ausdehnung des Arsenchlorürs auf 0° und auf 127° zu reduciren; sie wird dann bei 0° = 1,799

---

*) *Ann. d. Ch. u.* Pharm. 96. 304.

und bei + 127° = 1,573, und damit das Atomvolum des Vanadinsuperchlorids bei seinem Siedepunkte = $\frac{175}{1,573}$ = 111,2. Stellen wir damit die Atomvolumen der Chlorüre der Arsengruppe bei ihren Siedepunkten nach Kopp*) zusammen, so haben wir:

für PCl_3 = 93,9
„ $AsCl_3$ = 94,8
„ $SbCl_3$ = 97,7 (wenn Sb = 122)
„ VCl_3 = 111,2

demnach allerdings das Atomvolum des Vanadinsuperchlorids auch noch von dem höchsten der Gruppe, dem des Antimonchlorürs, zu sehr abweichend, um eine Zusammengehörigkeit annehmen zu können; indess beträgt die Differenz nur 0,14 des Ganzen, und ein Steigen des Atomvolums mit dem Atomgewichte ist auch in andern Reihen unverkennbar**), so dass auch beim Vanadinsuperchloride eine Annäherung an den molecularen Charakter der Arsenreihe unverkennbar ist.

Eine nicht weniger interessante Zahl als das Atomvolum war die Dampfdichte des Vanadinsuperchlorides; ich bestimmte dieselbe nach der Dumas'schen Methode, da mir der Gay-Lussac-Natanson'sche Apparat nicht zu Gebote stand; um aber die kostbare Substanz nicht zu verlieren, ging ich folgendermassen zu Werke. Das Chlorid wurde durch einen Haarröhrchentrichter möglichst rasch in den scharf getrockneten Ballon gebracht, dessen Hals schon knieförmig (im scharfen Winkel) gebogen, aber nicht zu einer scharfen Spitze ausgezogen war; die Knieröhre wurde hierauf durch einen Kork mit einem gutgekühlten U-Rohre verbunden und so tief als möglich (den Ballon nach unten) in ein Oelbad gesenkt, das langsam bis zur bestimmten Temperatur gebracht wurde; nachdem diese längere Zeit

*) L. c. p. 317—319.

**) Man vergleiche in der Zinnreihe:

CCl_2 = 53,5 Riche.
$SiCl_2$ = 61,1 Pierre.
$TiCl_2$ = 63,0 „
$SnCl_2$ = 65,7 „

constant geblieben war, wurde der horinzontale Arm der Knieröhre mit dem Löthrohre durchgeschmolzen. Nun wog ich den Ballon mit Dampf, nach dem Oeffnen, Reinigen und Trocknen leer. Die Data sind folgende:

Gewicht des Ballons mit Dampf	= 22,435
„ „ „ „ Luft	= 21,875
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	= +247°
Barometerstand beim Zuschmelzen	= 748 Millim
„ „ „ Wägen	= 744½ „
Temperatur „ „	= + 19°
Volum des Ballons	= 184,8 C. C.
Rückständige Luft	= 2,0 „

Daraus ergibt sich die Dampfdichte =6,41 und da $\frac{175}{6,41} = 27,3$, so folgt nach der so einfachen Kopp'schen Regel, dass ein Atom Vanadinsuperchlorid in Dampfgestalt *vier* Volumina erfüllt. Berechnet man darnach die Dampfdichte theoretisch, so erhält man $\frac{175}{28,88} = 6,06$, eine Abweichung von der Beobachtung, die einestheils unerheblich ist, da ja hier nur zwischen 1, 2 und 4 Volumen zu entscheiden war, anderentheils ganz nach der Seite liegt, wo ich sie erwarten musste, weil dort wo die Knieröhre des Ballons in der Klammer lag, etwas flüssiges Chlorid sich condensirte und auf keine Weise zu vertreiben war. Auch dieses Resultat ist insoferne interessant, als es die Regel bestätigt, dass alle flüchtigen Trichloride unorganischer Radicale *vier* Volumen Dampf geben (die Regel trifft zu bei BCl_3, PCl_3, PO_2Cl_3, $AsCl_3$, $BiCl_3$, VCl_3 — ebenso bei den entsprechenden Bromiden und Fluoriden, während die Bichloride, bei der bisherigen Schreibung der Formeln, ebenso wie die Mono- und Sesquichloride *zwei* Volumina mit ihrem Dampf erfüllen: $SiCl_2$, $TiCl_2$, $SnCl_2$, $ZrCl_2$; S_2Cl, CrO_2Cl, $Hg\,Cl$; Al_2Cl_3, $Fe_2\,Cl_3$). Diese allerdings empirische Regel dürfte es erlauben, Körpern von zweifelhafter Angehörigkeit ihren richtigen Platz in der oder jener Reihe anzuweisen. Man denke, z. B. an die Frage, ob Tantal und Niob zweiatomige Radicale seien (H. Rose) oder dreiatomige (Berzelius) oder anderthalbatomige (Hermann), mit andern Worten ob sie zur Zinn- oder zur Scheelgruppe

gehören. Das Atomvolum der Metallsäuren der Zinnreihe ist 10—11, wie folgende Zahlen zeigen:

SiO_2 = 11,3 Dumas.
TiO_2 = 9,8—9,6 Mohs (Rutil).
SnO_2 = 11,3 Berzelius.
TaO_2 = 11,0 H. Rose (im Porcellanofen geglüht, wenn Ta = 69).
NbO_2 = 14,1 derselbe (ebenso; für Nb = 49).

Setzte man Ta = 103 und Tantalsäure = TaO_3, so würde das Atomvolum = 16,7 sehr stimmend mit dem der Scheel- und Molybdänsäure (16,0—16,2). Allerdings stimmen alle Verbindungen des Tantals zu sehr für seine zweiatomige Natur, um einen Zweifel zuzulassen; dagegen ist die Abweichung des Niobs einem Zweifel in dieser Richtung wenigstens nicht ungünstig. Gewiss wäre eine Dampfdichtebestimmung des Tantalchlorides sowie beider Niobchloride, nicht weniger auch die Bestimmung ihrer Atomvolume, von hohem Interesse, auch wohl kaum sehr schwierig.

Da die Analyse des Vanadinsuperchlorides von Berzelius einen Chlorverlust von 3 Procent ergibt und die Möglichkeit von Oxychloriden nicht ausgeschlossen war, so analysirte ich meine Chloride durch Lösen einer im Glaskügelchen gewogenen Portion in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure, und Fällen des Chlors als Chlorsilber. Eine besondere Portion, in Wasser gelöst, verdampft und geglüht, gab das Vanadin (als Säure).

0,460 Grm. VCl_3 gaben 1,144 Grm. AgCl = 0,283 Grm. Cl = 61,52 p.C. Cl.

1,2745 Grm. VCl_3 gaben 3,159 Grm. AgCl = 0,7815 Grm. Cl = 61,32 p.C. Cl.

0,3655 Grm. VCl_3 gaben 0,192 Grm. VO_3 = 0,1422 Grm. V = 38,90 p.C. V.

Berechnet.		Gefunden.		
V = 68,5	39,14	38,90	—	—
Cl_3 = 106,5	60,86	—	61,52	61,32
VCl_3 = 175,0	100,00			

Bei den mancherlei Analogien mit Chrom einer- und mit Scheel so wie mit Molybdän anderseits, war es geboten, die Darstellung eines *Vanadinoxychlorids* zu versuchen. Die Methode, die beim Chrom so rasch zum Ziele führt,

Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Natriumbivanadat und Kochsalz mit rauchender Schwefelsäure, gab nichts: das Gemisch wurde braun, gab Spuren von Superchloriddampf, färbte sich aber bald grün und enthielt dann nur Vanadinoxydsalz. Ebenso gibt das Erhitzen von Vanadinoxyden im Chlorgas nur Superchlorid, während beim Scheel und Molybdän dadurch zahlreiche Oxychloride entstehen. Existirt in der That *kein Vanadinoxychlorid*, so ist diess eine Analogie mehr mit der Arsengruppe.

Das *Vanadinsuperbromid* (VBr_3) entsteht ganz wie das Superchlorid; es ist fest, sehr zerfliesslich, leichtflüchtig, scheint vor dem Schmelzen zu verdampfen, und sublimirt in prachtvollen langen kaum durchsichtigen Nadeln von tiefgrünbrauner Körperfarbe und metallischdemantartigem blauen Flächenschiller. Die nähere Untersuchung desselben soll den Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.

Hier will ich nur noch die Versuche besprechen, die ich gemacht habe, das *metallische Vanadin* darzustellen. Ich versuchte zuerst die Reduction der Vanadinsäure im Wasserstoffstrome. Zwar sagt Berzelius (Lehrbuch II, 336): „Von Wasserstoffgas wird das Suboxyd [VO] nicht bei der höchsten Temperatur zersetzt, bis zu welcher man eine Porcellanröhre in einem kleinen Windofen erhitzen kann"; allein ich nahm einen Flintenlauf, und glühte Vanadinsäure in groben Stücken auf Porcellanschiffchen zwei Stunden lang bei der heftigsten Hitze eines Zugofens mit hohem Schornsteine. Die Säure war zum grössten Theile rein schwarz und erdig, d. h. zu VO geworden; zum Theile zeigten sich Uebergänge aus dem schwarzen erdigen Oxydule in eine graue Masse, die viel Aehnlichkett mit Platinschwamm hatte; endlich ein kleiner Theil war rein und licht grau, ziemlich hart, innen hohl und unter 25maliger Vergrösserung prächtig krystallinisch, ganz wie eine Probe durch Wasserstoff reducirten Scheels, nur mehr bräunlich. 0,221 Gramme rein schwarzer Masse wurden durch Verwandlung in Vanadinsäure (wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen) zu 0,272 Grammen, nahmen also um 23,1 p. C. zu, während 100 Theile reines Oxydul nur

120,9 Theile Vanadinsäure geben, waren also ein Gemische von 6 p. C. Metall und 94 p.C. Oxydul. Eine Probe der schwarzgrauen Masse nahm durch vollständige Oxydation von 0,701 auf 0,871 Gramme zu, also um 24,2 p. C., was einem Gemenge von 24 p. C. Metall und 76 Oxydul entspricht. Die dritte Probe, von der rein grauen Substanz, welche offenbar nur Metall war, verunglückte leider bei der Analyse. *Jedenfalls betrachte ich es als sicher, dass die Vanadinsäure durch Wasserstoffgas bei Windofenhitze zu Metall reducirt wird.*

Die Reduction der Vanadinsäure durch Kohle bei sehr starker Hitze gibt zwar auch Metall, aber meist nur als graues Pulver; doch erhielt Johnston durch Glühen von Oxyd in Stücken, eingestampft in Kohlenpulver und Oel, bei heftiger Gebläsehitze ein sprödes glänzendes und äusserst hartes Metallkorn von Wismuthfarbe, unmagnetisch, aber Elektricität leitend. Ich habe diesen Versuch noch nicht gemacht, werde ihn aber nicht verabsäumen, wenn auch so nur Carburet erhalten werden kann. Fand ja doch Debray in so bereitetem Molybdänmetall 4 Procent Kohlenstoff. Auch die Reduction der Vanadsäure durch Natrium liefert (wie schon Berzelius fand), das Metall als ein schweres schwarzes schimmerndes Metallpulver, das aber noch Oxydul enthalten dürfte; denn das von mir dargestellte verbrennt im Bromdampfe nur zum kleineren Theile.

Am leichtesten gelingt die Reduction des Vanadins nach der Methode die v. Uslar*) zur Darstellung von Scheel und Molybdän anwandte, d. h. beim *Durchleiten von trocknem Wasserstoff, der mit dem Dampfe von Vanadinsuperchlorid beladen ist, durch roth glühende Glasröhren.* Ich brachte 10 Gramm Superchlorid in eine U-Röhre, die auf einem Drathroste lag, und deren Schnabel durch einen Kork in eine Röhre von hartem Glase mündete, welche, von Blechrinnen umhüllt, in einem Liebig'schen Verbrennungsofen rothglühend erhalten wurde. Ein rascher Wasserstoffstrom

*) Dies. Journ LXV, 507.

durchstrich den Apparat und nahm die Dämpfe des Superchlorides mit sich, deren Entwickelung durch ein paar Kohlen regiert werden konnte. Der entweichende Chlorwasserstoff und der überchüssige Superchloriddampf wurden in Wasser geleitet. Dieses war nach beendeter Operation grün, und in ihm schwamm eine Menge äusserst leichter glimmerartiger schön braunrother Schuppen von starkem Glanze, die abfiltrirt und rasch getrocknet an der Luft doch bald zu einer dunkelgrünen Masse zerflossen. Das Rohr selbst war fast seiner ganzen Länge nach ausgekleidet mit einer tief eisengrauen bräunlich metallglänzenden am Glase spiegelnden innen krystallinischen Kruste, die nur stückweise vom Glase abzulösen ging, weil dieses unter ihr zum Theile selbst krystallinisch und rauh geworden war. Nur der hinterste Theil des Rohres, der am wenigsten Hitze gelitten hatte, war mit einer weissen krystallinischen fettglänzenden und durchscheinenden Rinde überzogen, die nach längerem Liegen an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit zerfloss. Dagegen war das ganze Rohr namentlich in seiner weniger heissen Hälfte erfüllt, fast verstopft, von einem lockern Haufwerke, das theils aus grossen glänzend schwarzen Krystallblättern bestand, theils und hauptsächlich aus einem dunkelgraubraunen schwach metallisch schimmernden Pulver, welches letztere sparsam jene grossen braunrothen Schuppen eingestreut enthielt. Sowohl das lockere Pulver als die dunkle Rinde sind *metallisches Vanadin.* Die Rinde zerfällt beim Abnehmen grösstentheils zu Pulver, welches dann der pulverig abgelagerten Masse ganz gleich sieht; beide wurden mit Wasser ausgekocht, um etwaige Spuren löslicher Chloride auszuziehen; doch nur das pulverig abgelagerte Metall gab dem Wasser eine grüne Färbung (wohl durch Lösung jener eingemengten rothen Blättchen, die vielleicht VCl sind, so wie jene weisse blau zerfliessende Substanz VCl_2). Beide Substanzen bilden nach dem Auskochen ein im Wasser rasch zu Boden sinkendes Krystallpulver von lebhaftem Metallglanz und schön dunkelbrauner Farbe, laufen, bei Luftzutritt erhitzt, zuerst blau an, verglimmen dann zu Oxydul und zerfliessen langsam zu reiner Vanadsäure. *Merkwürdig*

ist die Lebhaftigkeit, mit welcher dieses Metall von Salpetersäure angegriffen wird: setzt man zu heissem Wasser, in welchem das Metallpulver liegt, nur wenige Tropfen Salpetersäure, so beginnt alsbald eine lebhafte Gasentwicklung, und in wenigen Minuten ist das Metall ganz zu schön blauem salpetersauren Vanadinoxyde gelöst. Auch das durch Wasserstoff reducirte Metall, ebenso das (nach Johnston) im Kohlentiegel geschmolzene, werden durch Salpetersäure stürmisch gelöst, während Scheel und Molybdän, sowohl die durch Wasserstoff*) als die durch Kohle reducirten, den stärksten Säuren widerstehen. 1,82 Grm. pulveriges Metall (aus VCl_3 durch H reducirt) gaben nach der Oxydation durch concentrirte Salpetersäure (die explosionsartig vor sich ging) 3,43 Grm. reine geschmolzene Vanadsäure, also eine Gewichtszunahme von 33,5 Procent, während reines Metall 35,0 Procent erfordert. Die Dichte des krystallinisch-pulverigen Metalles fand ich (allerdings mit nicht ganz 0,5 Grammen) bei $+20^{0}$ C. = 3,64. Daraus ergibt sich das Atomvolum zu $\frac{68,5}{3,64} = 18,8$ also nahe so gross wie das Mittel aus den Atomvolumen der Arsengruppe (P = 16,8; As = 13,3; Sb = 18,9; Bi = 21,9), welches 17,8 beträgt und eine Dichte des Vanadins von $\frac{68,5}{17,8} = 3,84$ fordert, nahe genug der gefundenen Zahl, wenn man die Unsicherheit der letzteren bedenkt (etwa $\pm$ 0,1). Gross ist dagegen die Abweichung vom Atomvolum des Scheels und Molybdäns, welche für beide im Mittel 5,3 beträgt (Molybdän $\frac{46}{8,62} = 5,34$ Buchholz; Scheel $\frac{92}{17,5} = 5,26$ im Mittel aller Angaben), so dass also auch hier die grosse Abweichung des Vanadins von seinen ihm bisher zugewiesenen Nachbarn, so wie dagegen die Uebereinstimmung mit der Arsengruppe auffällt; denn mit dem Atomvolum 5,3 müsste es die Dichtigkeit $\frac{68,5}{5,3} = 12,93$ haben und wie das Scheel zu den schwersten Metallen gehören, während es in der

*) Wöhler, dies. Journ. LXV, 507.

That eins der leichtesten ist. Dass übrigens obige Zahl für die Dichtigkeit des metallischen Vanadins nicht erheblich unrichtig sein kann, ergibt sich aus folgender Betrachtung: bei den Monoxyden der meisten schweren Metalle ist nach Kopp das Atomvolum des Oxydes gleich dem des Metalles + 2,6; ebenso ist das Atomvolum des Antimonoxydes = dem des Antimons + 3×2,5; das des Wismuthoxydes (nach Karsten) = dem des Wismuthes + 3×2,4. Nehmen wir dieses Verhältniss auch bei der Vanadinsäure an, so haben wir V = 26,5 — 3×2,6 = 18,7 eine Zahl die mit der gefundenen (18,8) genau zusammenfällt.

XXXII.
Ueber dreifach vanadinsauren Strontian.

Von

Carl Ritter von **Hauer**.

In einer vor 2 Jahren veröffentlichen Abhandlung über einige Salze der Vanadinsäure*) machte ich Erwähnung ausser dem zweifach vanadinsauren Strontian von der Form: $SrO2VO_3 + 9HO$ noch eine zweite Verbindung dieser Art erhalten zu haben, welche in grossen Krystallen auftritt, mehr Wasser enthält, und auch sonst ein anderes Aequivalentenverhältniss zu zeigen scheine. Mangel an Material hinderte mich indessen an der genaueren Untersuchung.

Ich habe diese Verbindung nunmehr in grösserer Quantität erhalten, zu wiederholten Malen dargestellt, und die Umstände genau kennen gelernt, unter welchen sie entsteht. Die Analyse ergab dass es dreifach saures Salz sei. Es bildet somit den Ausgangspunkt einer bisher noch nicht

*) Dies. Journ. LXIX, 385.

bekannten Salzreihe der Vanadinsäure: *der dreifach sauren Salze*, und ist ein Beleg mehr für ihre Analogie mit der Chromsäure. Versetzt man eine Lösung von zweifach vanadinsaurem Natron, welche etwas freie Essigsäure enthält mit einer Lösung von Chlorstrontium, und erhitzt nahe bis zum Sieden, so setzt sich ein strohgelber Niederschlag ab, der manchmal amorph, häufig aber auch krystallinisch ist. Es scheint diess ein basischeres Salz zu sein. Die Mutterlauge wird hiebei durch Bildung der an Säure reicheren, aufgelösten Verbindung tief roth. Trennt man diese Lösung durch Filtration vom entstandenen Niederschlage, so gibt sie nach der Concentration in gelinder Wärme, beim Erkaltenlassen, oder besser beim freiwilligen Verdunstenlassen über Schwefelsäure, Krystalle die dem Aussehen nach homogen zu sein scheinen. Wiederholte Analysen zeigten aber dass sie nur in den seltensten Fällen reines dreifach saures Salz seien. Die Bestimmung des Wassergehaltes genügt schon, um die Verschiedenartigkeit der Producte die hiebei entstehen, erkennen zu lassen. Werden Lösungen von zweifach vanadinsaurem Ammoniak, oder solche von vanadinsauren Kalisalzen in ähnlicher Weise in Wechselzersetzung mit Lösungen von Strontianverbindungen gebracht, so erhält man ebenfalls Krystalle, welche Wasser, Strontian und Vanadinsäure in den verschiedenartigsten Verhältnissen enthalten. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die auf diesen Wegen erhaltenen Salze die manigfaltigsten Abänderungen. Ich will indessen die Frage hier unbeantwortet lassen ob diess blosse Gemenge von Salzen verschiedener Säurungsstufen seien, oder ob, wie es scheint, die Vanadinsäure speciell mit dem Strontian eine grosse Anzahl von bestimmten Verbindungen bilde.

Alle die so erhaltenen krystallinischen Producte geben aber, wenn man sie aus heissem Wasser unter Zusatz von viel freier Essigsäure einigemale umkrystallisiren lässt, constant dreifach vanadinsauren Strontian. Die Essigsäure lässt sich hiebei nicht durch stärkere Säuren, wie Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure ersetzen, da erstere eine Zerlegung bewirkt, und Vanadinsäure ausscheidet, die sich in

braunrothen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Flocken absetzt, letztere aber reducirend wirkt.

Der dreifach vanadinsaure Strontian tritt in grossen, rothen Krystallen auf, die luftbeständig sind. Im auffallenden Lichte zeigen sie goldgelben Flächenglanz. Sie können beliebig oft aus heissem Wasser, welches Essigsäure enthält, in welchem sie leicht löslich sind, ohne Störung des Aequivalentenverhältnisses umkrystallisirt werden.

Die *Analyse* wurde in folgender Weise bewerkstelligt:

Der Gehalt an *Wasser* ergab sich aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen.

Zur Abscheidung des *Strontians* wurde das entwässerte Salz mit kohlensaurem Natron gemengt, geschmolzen und nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgelaugt. Der durch Wechselzersetzung hiebei entstandene kohlensaure Strontian ist indessen nach langem Waschen nicht rein zu erhalten. Man löst ihn daher in Chlorwasserstoffsäure und fällt mit Schwefelsäure. Zur Ermittlung der Menge der *Vanadinsäure*, wurde eine nicht entwässerte Parthie des Salzes in heissem Wasser gelöst. Widersteht ein kleiner Theil der Auflösung wie diess manchmal geschieht, so genügt der Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, um die vollständige Lösung zu bewirken. Die Lösung wurde hierauf mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak anhaltend digerirt, der niedergefallene kohlensaure Strontian getrennt und gut gewaschen. Der auf diese Art abgeschiedene Strontian ist vollkommen vanadinfrei. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und so lange geglüht bis die rückständige Vanadinsäure ein constantes Gewicht ergab.

Die Menge des Strontians lässt sich endlich auf noch eine andere Art mit Genauigkeit ermitteln. Das Salz wurde nämlich mit Wasser und Oxalsäure bis zur vollständigen Reduction der Vanadinsäure zu Oxyd gekocht. Auch das entwässerte Salz geht hierbei vollständig in Lösung, während es ohne Zusatz eines reducirenden Mittels hierin so gut wie unlöslich ist. Die vollständige Reduction gibt sich durch die aus Grün in Blau übergehende Färbung der Lösung zu erkennen. Aus dieser Lösung lässt sich der Stron-

tian durch Schwefelsäure ebenfalls vollkommen vanadinfrei abscheiden.

Für die Analysen wurden Salzmengen von verschiedenen Darstellungen angewendet. Es ist diess aus den früher angeführten Gründen unumgänglich nothwendig, um überzeugt sein zu können, dass man es mit einer constanten Verbindung zu thun hat. Die erzielten Resultate waren folgende:

1,898 Grm. verloren durch Erhitzen 0,508 Grm. = 26,76 p. C. Wasser.

1,146 Grm. verloren durch Erhitzen 0,307 Grm. = 26,78 p. C. Wasser.

1,898 Grm. gaben 0,381 Grm. schwefelsauren Strontian = 11,32 p. C. Strontian.

1,173 Grm. gaben 0,242 Grm. schwefelsauren Strontian = 11,59 p. C. Strontian.

1,434 Grm. gaben 0,312 Grm. schwefelsauren Strontian = 11,57 p. C. Strontian.

1,173 Grm. gaben 0,715 Grm. = 60,95 p. C. Vanadinsäure.

Das Salz enthält sonach im Mittel in 100 Theilen:

11,49	Strontian
60,95	Vanadinsäure
26,77	Wasser.
99,21	

Nach dem einst so sehr festgehaltenen Grundsatze einfache Aequivalentverhältnisse in den unorganischen Verbindungen vorauszusetzen, ergäbe sich aus dieser Analyse die Formel:

$$SrO\ 3VO_3 + \frac{13}{14}HO$$

Genau entspricht indessen den analytischen Resultaten nur die folgende Formel:

$$2SrO\ 6VO_3 + 27HO$$

Theorie:					Versuch:
2	Aequivalente	SrO	103,6	11,48	11,49
6	„	VO_3	555,6	61,58	60,95
27	„	HO	243	26,93	26,77
			902,2	99,99	99,21

Beim Erhitzen im Wasserbade verlieren die Krystalle nahe 17 Aequivalente Wasser und werden gelb, be-

schwacher Glühhitze schmelzen sie zu einer dunkelrothen Masse. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch, ganz ähnlich der isolirten Vanadinsäure in strahlenförmig vereinigten Nadeln. Während also die geschmolzenen zweifach sauren Salze beim Erkalten amorph bleiben, prävalirt das hohe Krystallisationsvermögen der Vanadinsäure in den dreifach sauren Salzen. Die Lösung der Krystalle verträgt andauernd nur mässiges Erhitzen. Bei höherer Temperatur treten Zersetzungen ein.

XXXIII.
Ueber das Molybdän.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1098.)

1) Die aus Deutschland in den Handel gebrachte Molybdänsäure ist nicht reine Säure, sondern saures molybdänsaures Natron; sie kann leicht zur Darstellung verschiedener Molybdänverbindungen angewendet werden. Die reine Säure habe ich daraus auf folgende Weise dargestellt.

Das saure molybdänsaure Natron wird mit seinem gleichen Gewicht fein gepulvertem Salmiak gemischt und in einem Thontiegel bis zum Rothglühen erhitzt; es bildet sich hierbei Kochsalz und zu gleicher Zeit Molybdänsäure und metallisches Molybdän, aber ausserdem noch eine ziemliche Menge Schwefelmolybdän, aus dem in der käuflichen Molybdänsäure enthaltenen schwefelsauren Natron. Man zieht aus dem Glührückstand mittelst Wasser das Kochsalz aus. Die Flüssigkeit ist farblos wenn sie viel Salze enthält, bei geringerem Salzgehalt dagegen bläulich gefärbt von etwas gelöstem Molybdänoxyd, dessen Menge

jedoch so gering ist, dass man diesen Verlust an Molybdän übersehen kann.

In Folge der ausserordentlichen Zertheilung des auf solche Weise erhaltenen Gemenges von Molybdän, Molybdänoxyd und Schwefelmolybdän verbrennt dasselbe schon unter der Rothglühhitze leicht zu Molybdänsäure; um von dieser nichts zu verlieren erhitzt man das Gemenge anfangs gelinde in einer flachen Pfanne, bringt dann das Röstproduct in ein Platinschiffchen, stellt dieses in eine Thonröhre, welche an einem Ende lose verschlossen ist und erhitzt dieselbe zum guten Rothglühen, während man einen schwachen Luftstrom durchleitet. Die Molybdänsäure sublimirt in diesem und setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre in sehr schönen krystallinischen Blättern ab, ähnlich dem sublimirten Naphtalin.

Auf dieselbe Weise hat bekanntlich Wöhler aus dem natürlichen Schwefelmolybdän durch Rösten Molybdänsäure dargestellt, die Oxydation geht jedoch hierbei viel langsamer vor sich als bei dem von mir angewendeten Gemenge.

Will man sehr rasch eine grosse Menge Molybdänsäure darstellen, so kann man das Gemenge mit Salpetersäure kochen; auch hierbei erhält man reine Molybdänsäure. Ich habe diese Methode aber nur zur Darstellung der Säure angewendet, aus welcher ich Salze bereiten wollte, die erste Methode dagegen, welche absolut reine Säure liefert, zur Darstellung des metallischen Molybdäns.

2) Das metallische Molybdän erhält man durch Reduction der Säure mittelst Wasserstoffgas, anfänglich bei gelinder Wärme, die man aber allmählich bis zur Weissgluth steigert. Das so erhaltene Metall ist ausserordentlich fein zertheilt, zeigt aber keine Spur einer Schmelzung oder eines Zusammenbackens, wie es bei Platin unter diesen Umständen der Fall ist. In diesem Zustande der Zertheilung ist das Molybdän vielfach und genau untersucht worden, dagegen hat man es bis jetzt im geschmolzenen Zustande noch nicht vollkommen rein erhalten können; denn ich habe Grund zu vermuthen, dass das von

Buchholz durch Schmelzen von zweifach molybdänsaurem Kali in einem Thontiegel erhaltene geschmolzene Molybdän nicht rein war und nur durch Verunreinigungen schmelzbar wurde, da ich beim Erhitzen nach Deville's Methode eines durch Wasserstoff reducirten Metalls in einem Kohlentiegel, der in Kalk eingesetzt war, selbst bei einer Hitze wo Platin schmilzt nicht einmal ein Zusammensintern beobachtete. Auch bei Anwendung verschiedener Flussmittel erhielt ich keine besseren Resultate. Ich bediente mich nun eines Apparats, mit welchem man einen Kohlentiegel, der in einem Kalktiegel eingesetzt ist, mit Hülfe des Knallgasgebläses bis zum Schmelzpunkt des Rhodiums erhitzen kann und erhielt bei Anwendung gewisser feuerfester Flussmittel z. B. des Kalkaluminats, jedoch nicht mit Sicherheit, das Metall geschmolzen.

Ich habe mich überzeugt, dass bei dieser enormen Temperatur das Wolfram geschmolzen werden kann, obwohl schwerer als das Molybdän.

Das so erhaltene Metall war nicht absolut rein, es enthielt 4—5 p.C. Kohlenstoff, welcher seine Schmelzbarkeit vergrösserte. Man wird aber die Schwierigkeiten dieser Darstellung leicht würdigen, wenn man bedenkt, dass die Molybdänsäure flüchtig ist, und man gezwungen ist, wenn nicht alles Metall verloren gehen soll, in einem Kohlentiegel zu schmelzen, der allein der oxydirenden Wirkung des Knallgases widersteht, leider aber das Metall verunreinigt. Wenn das Gas überschüssigen Wasserstoff enthält, so wird die Temperatur so erniedrigt, dass es ganz unmöglich ist das Metall geschmolzen zu erhalten.

Der von mir erhaltene Körper ist weiss, nähert sich in seinem Glanze dem Silber, er ritzt Glas und Topas mit Leichtigkeit und wird vom härtesten Stahl nicht angegriffen. Er kann nur durch längeres Schleifen mit pulverförmigem Bor polirt werden. Seine Dichte ist 8,6, also halb so gross als die des Wolframs und seine Eigenschaften dieselben, wie die des pulverförmigen Molybdäns. Hinsichtlich seiner Unschmelzbarkeit nähert es sich also mehr dem Wolfram als man bisher annahm.

—

3) Ueber einige Molybdänverbindungen, welche ich untersucht habe, gebe ich folgende vorläufige Notizen.

Wenn man Chlorwasserstoffgas über gelinde erhitzte (150—200°) Molybdänsäure streichen lässt, so entsteht eine weisse, krystallisirte, schwerflüchtige und in Wasser sehr lösliche Verbindung, deren Zusammensetzung, durch die Formel MO_2HCl oder $\left.\begin{matrix}MO_2\\Cl\end{matrix}\right\}HO$ ausgedrückt ist. Bei höherer Wärme zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Molybdänsäure, sie lässt sich in Chlorwasserstoffgas verflüchtigen; beim Verdampfen ihrer Lösung erhält man nur amorphe Molybdänsäure.

Dieses Bestreben der Molybdänsäure sich mit anderen Säuren zu verbinden äussert sich auch gegen Phosphorsäure, welche eine sehr grosse Menge Molybdänsäure auflösen kann; die so erhaltene Verbindung gibt aber keine Krystalle, sondern wird beim Verdampfen syrupartig; wenn man sie mit wässrigem Ammoniak sättigt so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit schöne Krystalle eines Salzes mit zwei Säuren, dessen Zusammensetzung ziemlich einfach zu sein scheint. Die Lösung dieses Salzes gibt mit Salpetersäure den gelben Niederschlag, der stets durch molybdänsaures Ammoniak in angesäuerten Phosphorsäurelösungen entsteht. Diese Substanz enthält eine gewisse Menge Ammoniak die ihm durch Kochen mit Königswasser entzogen werden kann; sie löst sich alsdann völlig auf und beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtige gelbe Krystalle von wasserhaltiger Molybdänsäure, MO_3, 2HO, aus. Diese Krystalle sind im Wasser sehr löslich, man kann sie desshalb umkrystallisiren, es war mir aber unmöglich auf diese Weise eine gewisse Menge Phosphorsäure (3 — 4 p.C.) die zu ihrer Bildung nothwendig zu sein scheint, zu entfernen.

Schliesslich erwähne ich noch eines neuen Products, das man durch Zusammenmischen concentrirter Lösungen von Schwefelammonium und molybdänsaurem Ammoniak bei niederer Temperatur erhält. Nach einigen Augenblicken bildeten sich schöne goldgelbe Nadeln eines Körpers, der Molybdänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammo-

niak zu enthalten scheint. Ich glaube dass andere Säuren analoge Verbindungen geben.

XXXIV.
Ueber Erkennung und Bestimmung des activen Sauerstoffs.

Von

A. Houzeau.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 21.) p. 873.)

1) *Neue Anwendung des Jodkaliums zur Entdeckung von activem Sauerstoff.* Nachdem ich gefunden dass das käufliche Jodkalium, das immer alkalisch ist, leicht im neutralen Zustande dargestellt werden kann und der Sauerstoff im Entstehungsmomente aus dem reinen Salze das Jod nur in Folge der Bildung von Kali frei macht, hoffte ich durch die bei Oxydation des Kaliums entstehende alkalische Reaction des Products die Gegenwart von activem Sauerstoff nachweisen zu können.

Da der active Sauerstoff unter allen bekannten Körpern der einzige ist, welcher bei gewöhnlicher Temperatur das Metall des Jodkaliums in wässriger Lösung in Kali umzubilden vermag und der gewöhnliche Sauerstoff unter denselben Bedingungen diese Wirkung nicht hervorbringt, so muss in allen Fällen in welchen ein Gas, das weder alkalisch noch sauer ist, und die Eigenschaft besitzt eine schwache neutrale oder kaum saure Lösung von Jodkalium alkalisch zu machen, dieses Gas activen Sauerstoff enthalten. Hierauf beruht meine Methode zur Auffindung des activen Sauerstoffs.

Bei der Ausführung derselben bediene ich mich zweier Röhren oder Probircylinder von 15—20 C. C. Inhalt, die durch eine doppelt gebogene kleine Röhre verbunden sind. In die erste Röhre, in der sich das zu prüfende

Gas befindet, giesst man 3 C.C. reines durch ungefähr 10 Tropfen Lakmustinctur *bleibend weinroth* gefärbtes Wasser in die zweite 3 C.C. einer neutralen Lösung von Jodkalium, 1 Theil Salz auf 100 Theile Wasser enthaltend, die man gleichfalls durch 10 Tropfen derselben Lakmuslösung bleibend weinroth färbt. Enthält das zu untersuchende Gas activen Sauerstoff, so ändert sich die Farbe der Lösung in der ersten Röhre nicht oder nur wenig, während die jodhaltige Flüssigkeit von braunviolett in blaugrün übergeht (beide Farbentöne sind gleich charakteristisch). Wenn dagegen dieser Farbenwechsel nicht statt hat obwohl die Atmosphäre ozonisirt ist oder wenn er bei Abwesenheit von freiem activen Sauerstoff eintritt, so enthält das eingeschlossene Gas einen sauren Körper, der fähig ist das entstandene Kali zu sättigen, oder ein alkalisches Salz zu erzeugen ohne Präexistenz von freiem Ozon. In diesem Falle muss das Gas vorsichtig gereinigt werden. Die zwiebelrothe oder blaue Farbe, welche die weinrothe, jodfreie Lakmustinctur annimmt zeigt andrerseits ob ein Alkali vorhanden ist. Durch Versuche hat sich ergeben, dass Chlor, Jod, salpetrige Säure, Terpentinöl, welche die verschiedenen bis jetzt als Erkennungsmittel für den activen Sauerstoff angewendeten Substanzen verändern, das geröthete und mit Jod versetzte Lakmus nicht bläuen.

2) *Anwendung des neutralen Jodkaliums zur Bestimmung des activen Sauerstoffs.* So einfach hiernach die Anwendung des Jodkaliums zur Bestimmung des activen Sauerstoffs scheint, hat sie doch ihre Schwierigkeiten. Erstens ist die Bildung des Alkalis begleitet von einem Freiwerden von Jod und der Bildung von jodsaurem Kali, man muss daher den Sauerstoff durch das Jodür in Gegenwart überschüssiger fixer Säure absorbiren lassen, z. B. Schwefelsäure oder Oxalsäure; da aber die Säuren lebhaft auf das Jodkalium selbst wirken, musste man ein Mittel suchen, die gegenseitige Affinität dieser Agentien zu modificiren ohne ihre Constitution zu ändern, diess konnte aber nur durch ausserordentliche Verdünnung der Flüssigkeiten etc. erreicht werden.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffs zerfällt nunmehr in drei Phasen:

a) Absorption des activen Sauerstoffs durch neutrales Jodkalium bei Gegenwart von überschüssiger titrirter Säure. Diese wird in einem oder zwei Will-Varrentrapp'schen Apparaten ausgeführt. Ich wende gewöhnlich 10 C.C. einer titrirten Schwefelsäure an, welche 0,0061 Grm. SO_3, HO enthält, die fähig sind 0,0059 Grm. KO zu sättigen, welche 0,0010 Grm. activen Sauerstoff entsprechen und setze diesen 1 C.C. einer Lösung von neutralem Jodkalium zu, welche 0,020 KJ enthält. Die Absorption des activen Sauerstoffs geht im Allgemeinen augenblicklich vor sich.

b) Entfernung des freien Jods. Man giesst den Inhalt der Kugelapparate sammt den Waschwässern in einen 50—100 C.C. fassenden Kolben und kocht so lange bis die Flüssigkeit nur noch eine sehr schwache strohgelbe Farbe zeigt. Die saure, jodhaltige Flüssigkeit wird sammt den neuen Waschwässern aus dem Kolben in ein Glas gegossen, worin sie titrirt wird.

c) Bestimmung des erzeugten Kalis. Man versetzt die mit einigen Tropfen empfindlicher Lakmustinctur geröthete Flüssigkeit so lange mit der Normal-Alkalilösung von bestimmtem Gehalte bis vorübergehende Bläuung eintritt und findet aus der Differenz der C.C., welche vor und nach dem Versuch zur Sättigung der sauren Flüssigkeit nöthig sind die Menge des entstandenen Kalis oder die des vorhandenen activen Sauerstoffs.

3) Der Beweis für die Genauigkeit dieser neuen oxymetrischen Methode ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

a) Der active Sauerstoff wird rasch und vollständig absorbirt durch eine wässrige Lösung von neutralem Jodkalium.

b) Wenn die Schwefelsäure und die Jodkaliumlösung gehörig verdünnt sind, so wirken sie nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme, aufeinander ein. Der gefundene Titer der Normalsäure nach jeder Bestimmung ist desshalb wirklich das Resultat der Absorption des activen Sauerstoffs.

c) Unter dem Einflusse des activen Sauerstoffs und bei Gegenwart der titrirten Säure, zersetzt sich das Jodkalium genau in freies Jod und in Kali, welch letzteres sich sogleich mit der Säure verbindet, so dass der Vorgang durch $KJ + O = KO + J$ ausgedrückt ist. Unter diesen Umständen entsteht kein jodsaures Kali, denn man erhält übereinstimmende Resultate gleichviel ob man den activen Sauerstoff aus dem erzeugten Kali oder dem freigewordenen Jod berechnet.

Beispiel. Es wurden 5 Liter ozonisirte Luft angewendet.

Activer Sauerstoff berechnet aus dem entstandenen Kali	=0,00940	Grm.
„ „ berechnet aus dem freigewordenen Jod	=0,00939	„
Differenz	=0,00001	„

XXXV.

Ueber die Bildung und Zusammensetzung des Smaragds.

Von

B. Lewy.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 21.) p. 877.)

Während eines Aufenthalts in Neu-Granada erhielt ich schöne Smaragde aus der Grube von Muso, was mich veranlasste dieselben auf's Neue zu analysiren und zugleich eine Analyse der Gangart, in welcher der Smaragd vorkommt beizufügen.

In einer ausführlicheren Abhandlung werde ich die nähere Beschreibung des Vorkommens folgen lassen und die Gründe angeben, nach welchen ich glaube dass sich diese Smaragde auf nassem Wege gebildet haben; in dieser Abhandlung sollen auch die Details der folgenden Analysen

angeführt werden. Die für die Analyse verwendeten Smaragde waren durchsichtig und schön grün.

1) *Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz.* Die Menge des Wassers, sowie die der organischen Substanz wurde durch besondere Analysen bestimmt, bei denen ich entweder einen Sauerstoffstrom oder einen Strom von Wasserstoff oder Stickstoff anwendete und mich eines ähnlichen Apparats bediente, wie ihn Dumas und Stas zur Verbrennung der Diamanten anwendeten.

Die Resultate dieser Analysen waren:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI	VII.
Wasser	2,13	1,67	1,93	2,06	1,65	2,15	1,67
Kohlensäure	0,35	—	0,21	0,25	—	0,31	—
	2,48	1,87	2,14	2,31	1,65	2,46	1,67

Sieht man von dem in den Smaragden enthaltenen Wasser ab, so erhält man für den die organische Substanz repräsentirenden Kohlenstoff und Wasserstoff folgende Verhältnisse:

	I.	III.	IV.	VI.
Kohlenstoff	0,09	0,06	0,07	0,08
Wasserstoff	0,05	0,03	0,04	0,05

Ich glaube dass die grüne Färbung der Smaragde von der in ihnen enthaltenen organischen Substanz herrührt; da die kleinen Differenzen zwischen der Menge des Kohlenstoffs und der des Wasserstoffs genau der mehr oder weniger dunkeln Färbung der verschiedenen von mir angewendeten Smaragde entsprechen.

Obwohl ich nicht bestimmen konnte ob die organische Substanz auch Sauerstoff enthält, scheint es mir doch wahrscheinlich dass sie nur ein Kohlenwasserstoff ist worauf auch die Natur der Gangart, in welcher sich der Smaragd findet hindeutet.

2) *Bestimmung der übrigen Bestandtheile.* Zwei Analysen gaben:

	I.	II.
Angewendete Substanz	1,0496	1,310
Kieselsäure	0,714	0,887
Thonerde	0,190	0,233
Beryllerde	0,127	0,165
Magnesia	0,010	0,013
Natron	0,007	0,008
	1,048	1,306
Verlust	0,00016	0,004

Auf 100 Theile berechnet ergiebt sich daraus folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	68,0	67,7	67,9		35,4	4,2
Thonerde	18,1	17,8	17,9		8,3	1
Beryllerde	12,2	12,6	12,4	7,8		
Magnesia	0,9	0,9	0,9	0,4	8,4	1
Natron	0,7	0,6	0,7	0,2		
	99,9	99,6	99,8			

Spuren von Chrom blieben bei der Magnesia und vielleicht etwas Titansäure bei der Thonerde.

Der in der Kieselsäure enthaltene Sauerstoff beträgt also etwas mehr als das vierfache von dem der Beryllerde, man muss aber bedenken, dass die geringste Irrung in der Menge der Beryllerde, welche $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes an Sauerstoff enthält, schon bedeutend auf dieses Verhältniss einwirkt und dass ferner die Art der Trennung der zwei Erden durch kohlensaures Ammoniak, welche ich anwendete, noch zu wünschen übrig lässt; sie muss für die Beryllerde eine etwas zu kleine Zahl geben, weil die abgeschiedene Thonerde immer ein wenig Beryllerde enthält. Man kann also das Verhältniss 1 : 1 : 4 als das richtige annehmen.

3) *Analyse der Gangart.* Die Gangart in welcher sich ausser dem Smaragd, eine gewisse Menge Schwefelkies und sehr veränderliche Mengen von Thon finden, ist ein schwarzer Kalkstein mit weissen Adern.

Die zwei zur Analyse verwendeten Proben dieses Kalksteines sind ohne Zweifel zu sehr verschiedenen Zeiten und von ganz verschiedenen Orten aus der Grube von Muso entnommen worden, denn die Menge des darin enthaltenen Thones war in beiden Proben eine ganz verschiedene. Die erste, von mir selbst gesammelte Probe, enthielt keine mit blossem Auge sichtbaren Smaragde und schmolz bei lebhafter Rothgluth zu einem dunkelbraunen Glase, was auf einen grossen Gehalt an Kieselsäure deutet, der auch durch die Analyse nachgewiesen wurde. Die zweite Probe dagegen war sehr reich an grossen und kleinen Smaragden und enthielt nur 8,6 p.C. Thon, wesshalb sie nicht so schmelzbar war. Es geht daraus hervor, dass im Kalkstein von Muso die Zusammensetzung der Grundmasse und der Adern wohl immer dieselbe ist, was auch mit der Beobach-

tung an allen den Orten übereinstimmt, wo man thonhaltige Kalksteine auf hydraulischen Kalk oder Cemente verarbeitet.

20 Grm. dieses Kalksteines wurden für sich auf Beryllerde untersucht und davon 108 Milligramm gefunden.

Diese Beryllerde gehört jedoch dem Kalksteine nicht im chemisch gebundenen Zustande an, sondern ist, wie de Senarmont bei einer mikroskopischen Untersuchung der Gangart gefunden hat in Form kleiner Krystalle, welche alle Eigenschaften des Smaragds besitzen, in diesem eingewachsen. Es ist diess in mineralogischer Hinsicht von einem gewissen Interesse.

Dieser Kalkstein gab bei der Analyse folgendes Resultat:

Kohlensaurer Kalk	47,8
Kohlensaure Magnesia	16,7
Kohlensaures Manganoxydul	0,5
Kieselsäure	24,4
Thonerde	5,5
Beryllerde	0,5
Eisenoxyd	2,6
Schwefelkies	0,6
Alkalien	2,6
	101,2

Aus vorstehenden Angaben ergeben sich meiner Ansicht nach folgende Schlüsse: 1) Die Smaragde bilden sich auf nassem Wege. 2) Sie enthalten eine gewisse Menge Wasser und eine organische Substanz, welche ein Kohlenwasserstoff zu sein scheint. 3) Der Sauerstoff der Basen steht zu dem der Kieselsäure in dem Verhältniss 1 : 1 : 4 4) Die grüne Farbe des Smaragds rührt von dieser organischen Substanz her.

Es scheint mir in der That schwerer anzunehmen die grüne Farbe sei durch einen Gehalt von Chromoxyd hervorgebracht, da meine Analysen nur Spuren von Chromoxyd ergeben haben.

Man kann übrigens das Färbevermögen des Chromoxyds aus der Farbe des Uwarowit beurtheilen, der nach Damour 23,5 p.C. dieses Oxyds enthält und dieselbe Farbe wie der Smaragd besitzt, der nicht mehr als 10 Tausendtheile enthält. Diese zwei Silicate müssen desshalb durch zwei verschiedene Ursachen gefärbt sein.

Beachtet man ferner die Thatsache, dass der Uwarowit im Löthrohrfeuer weder seine Farbe noch seine Durchsichtigkeit verliert, während der Smaragd schon bei schwacher Hitze, in der Dunkelrothgluth, farblos und undurchsichtig wird, sowie dass letzerer organische Substanz enthält und das Färbevermögen gewisser organischer Körper, wie z. B. das Chlorophylls ausserordentlich gross ist, so scheint mir die Folgerung, dass die Smaragde durch eine organische Substanz grün gefärbt sind genügend bewiesen zu sein.

Boussingault bemerkt in Beziehung hierauf, dass er sich bei seinem Aufenthalt in den Gruben von Muso von der Genauigkeit der von Lewy gegebenen geologischen Thatsachen überzeugt habe. Er glaubte bis jetzt die grüne Farbe des Smaragds sei durch Chromoxyd hervorgebracht, und hat auch früher grüngefärbte Gypskrystalle gefunden, deren Farbe er damals einem Gehalt an Chromoxyd zuschrieb; nach Lewy's Arbeit könne es nun leicht möglich sein, dass diese Gypskrystalle durch dieselbe organische Substanz, wie die Smaragde von Muso gefärbt seien.

XXXVI.
Kohlensaurer Kalk und Salpetersäure als Grundlage der Acidimetrie und Alkalimetrie.

Von

Dr. Pincus.

Von Dr. Fr. Mohr ist in seinem Lehrbuche der chemisch analytischen Titrirmethode bekanntlich die Kleesäure als Grundlage der Acidi- und Alkalimetrie vorgeschlagen und seitdem vielfach benutzt worden.

Trotz der gewichtigen Empfehlung des Verfassers drängen sich dennoch bei genauer Prüfung der Methode Bedenken

auf, deren Dr. Mohr selbst, wie es scheint sich nicht ganz entschlagen konnte, indem er bei der Titerstellung der Salpetersäure für die alkalischen Erden zu einer Urprüfung derselben mit kohlensaurem Baryt oder Natron zurückkehrt. In der That gehört ein besonderes Glück dazu *eine vollkommen reine* nach der Formel $C_2O_3 + 3HO$ zusammengesetzte Kleesäure käuflich zu erlangen, um bei dieser Methode vollkommen sicher zu gehn, wenn man die Kalilösung und nach dieser alle Säuren auf die Normalkleesäure stellt.

Nach vielfachen auf's Sorgfältigste angestellten Versuchen scheint es wirklich nicht ein so Leichtes, Kleesäure mit gerade 3 Atom Wasser, wie Dr. Mohr sie bei der krystallisirten Säure als constant voraussetzt, zu erlangen. Weder zeigte die, aus den renommirtesten chemischen Fabriken bezogene Kleesäure selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren sich immer chemisch rein, d. h. vollkommen kalifrei, noch gleich wasserhaltig; bald ergab sich, dass die durch Auflösen von 1 Atom = 63 Grm. Kleesäure und Verdünnen bis 1000 C. C. bereitete Normalkleesäurelösung durch noch adhärirende Feuchtigkeit zu schwach, bald dass eine auf dieselbe Weise bereitete Lösung, wahrscheinlich durch Verdunsten eines Theils des Krystallwassers der Kleesäure zu stark war. Denn stellte ich nach diesen Lösungen eine Kalilauge, nach dieser Salpeter- oder Schwefelsäure und prüfte die letztern mit Hülfe von kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden, so zeigte sich meist ein unbefriedigendes Resultat, das eine Correction nöthig machte.

Dr. Mohr selbst schlägt bei der Titerstellung der Salpetersäure eine Prüfung mit kohlensaurem Baryt vor und zwar desshalb „*weil man sich schon zu weit von dem Ausgangspunkt entfernt habe um einer absoluten Schärfe sicher zu sein*“ wenn man sich begnügt die Salpetersäure nach *der* Kalilauge genau zu stellen, welche auf Kleesäure titrirt war. — Das von ihm vorgeschriebene Verfahren scheint mir aber mehr eine Controle der ganzen auf Kleesäure basirenden Methode, als eine specielle für die Titerstellung der Salpetersäure zu sein. Denn der erste und einfachste

aller mathematischen Grundsätze: „Zwei Grössen die einer dritten gleich sind, sind sich selbst gleich“, musste auch hier seine Bestätigung finden; ist die Kleesäurelösung der Kalilösung äquivalent und ist auch irgend eine andere Säure z. B. Salpetersäure derselben Kalilösung äquivalent, so muss auch diese Säure mit der Kleesäure gleichwerthig sein, und ist letztere in ihrem Atomgewichtsverhältniss den Basen gegenüber richtig gestellt, so müssen es auch die nach ihr abtitrirten andern Säuren sein. Sind sie es nicht, wie es erwähntermaassen nicht selten der Fall ist, so ist auch die ganze Methode unsicher. Dazu kommt dass die Kleesäure selbst in der Alkalimetrie nur selten Anwendung finden kann, dass sie chemisch rein theuer ist und ihr Werth doch nur als Grundlage für die Titerstellung der alkalischen Lösungen und der übrigen Säuren überhaupt in Betracht kommt.

Den einzigen Vorzug, den die Kleesäurs vor allen andern Säuren bei der Titerstellung hat ist ihre, eine directe Abwägung ermöglichende, feste Form. Dieser Vorzug aber wird wieder aufgehoben durch die Unsicherheit in ihrer Zusammensetzung*) und ausserdem theilt sie ihn mit einzelnen kohlensauren Alkalien und Erden, wie kohlensaurem Natron, Baryt und Kalk. Bei den beiden erstern, die häufig als Grundlage der Acidimetrie angewandt werden, ist nur auszusetzen, dass die letzten Reste des Barytsalzes sich schwierig, selbst in überschüssiger Säure lösen, das Natronsalz aber immer erst geglüht und mit Vorsicht gewogen werden muss, und dass man doch nicht immer recht sicher ist, ein wirklich wasserfreies Salz abgewogen zu haben.

Alle bisher angedeuteten Bedenken schwinden bei Anwendung von kohlensaurem Kalk und Salpetersäure als Grundlage der Acidi- und Alkalimetrie. Die Darstellung eines reinen, vollkommen wasserfreien Salzes ist leicht und eben so leicht seine Abwägung, da der kohlensaure Kalk

*) Erdmann schlägt vor eine, über Schwefelsäure getrocknete, Säure anzuwenden, die dann ganz sicher die Formel $C_2O_3 + HO$ und das Atomgewicht = 45 hat. S. d. Journ. LXXV, 213.

so wenig hygroskopisch ist. Auch die, unmittelbar in einen Dezimalbruch umzuwandelnde Atomgewichtszahl = 50 ist angenehm. Ich bediene mich des *vollkommen reinen isländischen Kalkspaths in grob gepulverter Form* und verfahre folgendermaassen.

Auf eine mit Wasser verdünnte *beliebig* starke reine Salpetersäure wird eine kohlensäurefreie Kalilauge mit Hülfe von Lakmus so gestellt, dass gleiche Volumina der Säure und der Kalilösung sich genau sättigen. Die genau gewogene Menge Kalkspath etwa 1 Grm. wird in einer Kochflasche mit einer *sorgfältig gemessenen* Menge der mit der Kalilauge gleichwerthigen Säure übergossen, der kohlensaure Kalk gelöst, die Lösung stark erhitzt und an der Flasche, zur bessern Austreibung der Kohlensäure, gesogen; dass man einen Ueberschuss von Säure verwendet, versteht sich von selbst.

Ist alle Kohlensäure verjagt, so wird mit der Kalilauge *zurüktitrirt* um zu erfahren, wie viel von der Säure durch 1 Grm. kohlensauren Kalk gesättigt worden ist. Gesetzt es wären 20 C.C. Säure genommen worden und nun 14,7 C.C. Kalilauge nöthig gewesen um die geröthete Flüssigkeit wieder violett oder blau zu färben, so haben 5,3 C.C. der Säure 1 Grm. kohlensauren Kalk = 2 Atom gesättigt; um die Säure nun normal, d. h. nach ihrem eigenen Atomgewichtsverhältniss so zu haben, dass je 1 C.C. $\frac{1}{1000}$ Atomgewicht jeder andern Säure und Base entspricht hat man nur 530 C.C. derselben zu 1 Liter zu verdünnnen und eben so die Kalilauge. 10 C.C. müssen jetzt genau 0,50 Grm. CO_2CaO = $\frac{1}{100}$ Atom sättigen. *Dasselbe Verfahren*, das zur Titerstellung benutzt wird, dient auch zur *Controle*, die eben so leicht wie einfach ist. Man wägt entweder ein beliebiges Stückchen Kalkspath und bestimmt im Voraus, wie viel Säure man zur Sättigung bedarf; oder man tarirt den Kalk, bestimmt durch Titriren das Gewicht und sieht nach ob es wirklich so viel wiegt. Ich kann versichern auf letztere Weise mit Hülfe einer in Zwanzigstel C.C. getheilten Bürette ein solches tarirtes Stükchen Kalkspath öfter bis auf Bruchtheile eines Milligramms genau vorher bestimmt zu haben.

Ist die Salpetersäure einmal auf diese Weise richtig gestellt und nach ihr die Kalilauge, so ist es leicht mit Hülfe Letzterer Schwefelsäure, Kleesäure u. s. w. vollkommen sicher und genau zu titriren.

Diese Methode scheint mir fast eben so leicht als die mit Kleesäure, hat aber, für mich wenigstens, etwas viel Beruhigenderes; denn die Controle liegt eigentlich schon in der Methode selbst. Ueber das Atomgewicht des kohlensauren Kalks herrscht nicht der mindeste Zweifel; er ist leicht rein zu haben, gut zu wägen, nicht hygroskopisch und seines Atomgewichts wegen = 50 bequem zu berechnen. Die Salpetersäure ist in dieser Verdünnung sehr constant.

Die mannichfachsten Controlen haben mich von der Sicherheit dieser Art von Titerstellung überzeugt. Von Schwefelsäure z. B. die gleiche Sättigungscapacität mit reiner Salpetersäure hatte, gaben 15 C.C. 1,768 SO_3BaO. 25 C.C.: 2,913 SO_3BaO; diess entspricht wasserfreier Schwefelsäure = 0,6012 und 0,9985; enthalten sollte die Säure, da 40 Grm. = 1 Atomgewicht in 1000 C.C. sich befinden müssten, 0,600 und 1,000 SO_3; es waren also einmal + 0,0012 und einmal — 0,0015.

Will man Oxalsäure zur Titerstellung der Chamäleonlösung benutzen, so ist es meinen Erfahrungen nach ebenfalls sicherer, die Oxalsäurelösung selbst erst nach der Salpetersäure zu stellen, statt, wie es vorgeschlagen wurde, die Chamäleonlösung direct mit gewogenen Mengen Oxalsäure zu titriren. Die Gründe sind aus dem Vorhergehenden einleuchtend.

XXXVII.
Titrirbestimmung des Eisens im Blutstein, Magneteisen und andern Eisenerzen.

Die Reduction des Eisenoxyds durch Zinnchlorür, von welcher schon Penny Gebrauch gemacht hat zur Bestim-

mung des erstern, benutzt W. Wallace (Chem. Chaz. 1858. No. 378.) zugleich zur leichten Löslichkeit derjenigen Eisenerze, welche sich sehr schwer in Salzsäure lösen. Dieselbe Beobachtung hat auch schon Hutton gemacht. Man lässt von einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür so lange zu dem mit Salzsäure kochenden Eisenerz fliessen, bis die Lösung schwach gelblich geworden ist und zuletzt eine verdünnte Zinnsalzlösung bis sie farblos ist. Die farblos gewordene Lösung wird alsdann mit zweifach-chromsauren Kali austitrirt.

Ist das Eisenerz ein Gemenge aus Oxydul und Oxyd so lässt man während der Auflösung eine titrirte Zinnchlorürlösung zufliessen, aus deren Verbrauch das Oxyd berechnet wird und titrirt zuletzt die Lösung mit zweifach-chromsaurem Kali. Die Zinnchlorürlösung kann von unbekanntem Gehalt aus der Bürette zugelassen werden und der Rest davon wird dann sogleich an 1 Grm. reinem Eisenoxyd geprüft.

Auf dieselbe Art lässt sich auch aus einem geglühten Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde leicht das Eisenoxyd und aus der Differenz die Thonerde finden.

Nachschrift.

Da die Leichtigkeit, mit welcher sich das Eisenoxyd in einer sauren Flüssigkeit löst, welcher Zinnchlorür zugesetzt ist, sich darauf gründet, dass das Oxyd leichter in einer sauren Lösung von Eisenchlorür als von Eisenchlorid löslich ist, so liess sich voraussehen, dass andere Reductionsmittel, namentlich metallisches Zink, die Beschleunigung der Auflösung ebenfalls hervorbringen würden. In der That erleichtert metallisches Zink die Auflösung der Eisenerze in Salzsäure auf überraschende Weise. Hierauf gründet sich folgende Vereinfachung des Verfahrens der Eisenanalyse nach Margueritte. Statt erst die Lösung des Eisenerzes zu bereiten und diese dann mit Zink nach der gewöhnlichen Weise zu reduciren um ihren Eisengehalt mittelst Chamäleonlösung zu bestimmen, bringt man ein Stück metallisches Zink neben dem Eisenerze in die zur Lösung dienende Salzsäure. Die Auflösung erfolgt bei

den sonst schwerlöslichsten Erzen und geglühtem Eisenoxyd in der Wärme sehr leicht und schnell. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und nachdem sie noch eine Zeit lang mit dem Wasserstoff entwickelnden Zink gestanden hat, titrirt. Bei einer Anzahl in meinem Laboratorium ausgeführter Analysen von Eisenerzen wurde dieses Verfahren angewendet und es hat sich so vortrefflich bewährt, dass ich es als eine wesentliche Erleichterung der Analyse empfehlen kann. Erdmann.

XXXVIII.

Ueber eine Methode Büretten, Pipetten etc. zu calibriren.

Von

C. Scheibler.

Die Maasanalyse erlangt mit jedem Tage für technische sowohl, als auch für wissenschaftliche Fragen eine immer grössere Bedeutung, und diese ist nicht allein in der Einführung besserer Methoden, sondern auch in der Vervollkommnung der maassanalytischen Werkzeuge begründet. Letztere lassen nun aber, namentlich in Betreff genauer Eintheilung noch viel zu wünschen übrig, und leider kann diess ganz besonders von den käuflich bezogenen Apparaten gesagt werden, die oftmals keine weiteren Vorzüge besitzen, als eine gefällige Aussenseite. Es sind mir im Laufe der Zeit Büretten, Pipetten, Maasskölbchen etc. aus sehr renommirten Werkstätten vorgekommen, die weder mit dem Normalgramm, noch unter sich, noch in ihren einzelnen Abtheilungen, irgend welche Uebereinstimmung zeigten; Apparate, die kaum den bescheidensten technischen Anforderungen einen Dienst leisten würden. Die von mir in dieser Richtung mit vielem Aufwand an Zeit, Geld und Aerger gemachten Erfahrungen

mussten mich schliesslich dazu bestimmen, selbst an die Anfertigung maassanalytischer Werkzeuge zu gehen; ein Entschluss, der mich in seinen Folgen für alle gehabten Unannehmlichkeiten reichlich entschädigte. Da mit mir wohl noch viele Chemiker sich in ähnlichen Lagen befunden haben oder vielleicht noch befinden, so will ich nicht unterlassen, einen von mir construirten Apparat zur Eintheilung der Büretten, Pipetten etc. hiermit der Oeffentlichkeit zu übergeben, um so mehr, als derselbe sich vor den bisher bekannt gewordenen durch Einfachheit, Genauigkeit und schnelle Ausführbarkeit vortheilhaft auszeichnen dürfte. Bevor ich jedoch an die Erörterung meiner Eintheilungsmethode gehe, glaube ich noch zweckmässig einige der hauptsächlichsten, dem heutigen Stande des Titrirwesens angemessene Grundbedingungen für dieselbe vorausschicken zu müssen, die strenge zu berücksichtigen sind.

1) Die erste Eintheilung der Maassröhren muss unter denselben Verhältnissen und in derselben Weise vorgenommen werden, unter welchen die fertige Röhre späterhin in Gebrauch tritt. Hieraus folgert sich, dass nur eine Flüssigkeit, welche adhärirenden Einfluss auf die Gefässwand ausübt, zur Ermittelung des inneren Calibers der Röhre, nicht aber Quecksilber, anzuwenden sein wird. Vorausgesetzt wird hierbei, dass das Volum von Wasser oder einer andern Titrirflüssigkeit, welches an einer gegebenen Röhrenwand haften bleibt, stets gleich gross ist; ein Satz, der wohl unangefochten bleiben wird, so lange es sich nicht um verschwindend kleine Differenzen handelt.

2) Die Eintheilung der Maassgefässe muss auf einen bestimmten, der späteren Benutzung als Normaltemperatur zu Grunde gelegten Wärmegrad basirt sein; für die Theilmethode selbst aber muss diese Temperaturgrösse, während der Eintheilung, ohne Einfluss sein. Gewöhnlich wählt man die mittlere Zimmertemperatur 14^0 R. oder oder $17{,}5^0$ C., rationeller würde es jedoch sein, die Temperatur = 4,1 C., bei welcher Wasser seine grösste Dichte besitzt, zu wählen; in welchem Falle (bei Anwendung nor-

maler Gewichte) die Inhaltbezeichnung eines Maassgefässes wirklich der französischen Hohlraumeintheilung entsprechen würde.

3) Die Bestimmung einer verbrauchten Flüssigkeitsmenge durch Ablesen an der Bürettenscala hat seit Einführung der Erdmann'schen Schwimmer eine ungemein grosse Schärfe erlangt; diese ist aber *nur dann* wirklich vorhanden, wenn die ursprüngliche Herstellung der Scala ebenfalls unter Zuziehung eines Schwimmers vorgenommen wurde.

Dass ich mich bemüht habe, vorstehenden Bedingungen bei der Eintheilung maassanalytischer Apparate zu entsprechen, wird leicht erhellen; die Methode selbst aber kann ich auf Grund einer zweijährigen praktischen Handhabung und fortdauernder Verbesserung dringend zur Nachahmung empfehlen. Das Princip, worauf dieselbe beruht, hat einige Aehnlichkeit mit demjenigen, welches Arendt (chem. Centralbl. 1856. p. 865) veröffentlicht hat, jedoch glaube ich nach meiner Methode grössere Einfachheit, schärfere Resultate und schnelleres Arbeiten beanspruchen zu können.

Die von mir benutzte Vorrichtung zum Calibriren und Eintheilen der Büretten etc. stellt, um es kurz zu bezeichnen, eine Pumpe dar, mittelst welcher man rasch und genau eine beliebige Anzahl von vorher genau ermittelten Normal-Cubiccentimetern Flüssigkeit aus einer zu theilenden Bürettenröhre, entnehmen kann, wobei der Flüssigkeitsstand in letzterer durch einen eingetauchten Schwimmer jedesmal festgestellt wird.

Die Vorrichtung ist folgende:

Ein Bürettenhalter mit Klemme (Fig. I) für eine Kautschukkugel, wie ich dieselbe bereits früher (dies. Journ. LXXI, 245) beschrieben habe, trägt einerseits bei *r* einen vorher genau angefertigten Glasapparat, dessen Inhalt zwischen den Marken *m* und *n* je 1, 2, 5 oder 10 C.C. Wasser von bestimmter Temperatur entspricht; anderseits fasst die Klemme eine Kautschukkugel, deren verlängerte Röhre mit jenem Glasapparat dicht verbunden ist. (Das Verfahren zur genauen Feststellung der Marken *m* und *n*

soll weiter unten ausführlich beschrieben werden.) Der untere Röhrentheil von *r* steht mit einem Doppelhahn *a*

Fig. I.

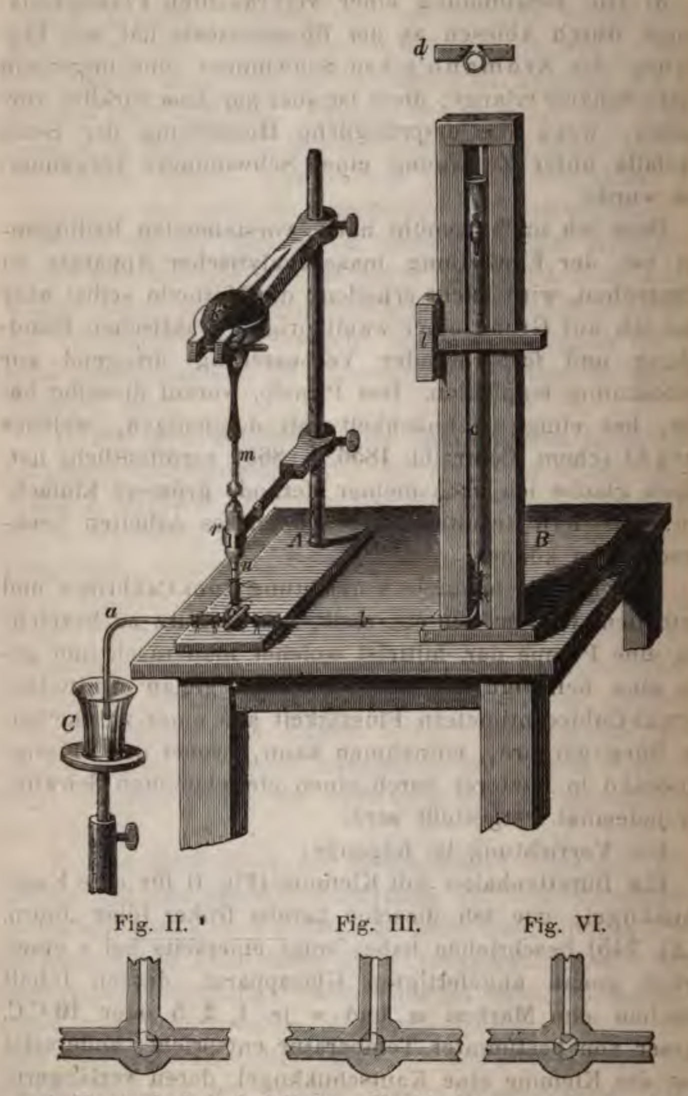


Fig. II. Fig. III. Fig. VI.

urch Kautschuk in luftdichter Verbindung, so dass mittelst desselben, je nach seiner verschiedenen Hahnstellung, wie

in den Fig. II, III und IV besonders veranschaulicht ist, beliebig der Apparat *r* mit der Glasröhre *b*, oder mit *a* in Communication tritt, oder in seiner mittleren Stellung das ganze System abgeschlossen sein lässt. Die innere Weite der Röhren *m*, *n*, *a*, *b*, sowie die der Hahndurchbohrungen beträgt etwa 1 Mm. Die Glasröhre *b* steht mit ihrem anderen rechtwinklig-aufwärts gebogenen Ende mit dem unteren ausgezogenen Theile der zu calibrirenden Bürettenröhre *c* (da wo später der Quetschhahn befestigt wird) in Verbindung. Diese, sowie die übrigen Verbindungen zwischen den einzelnen Theilen des Apparats sind aus engen aber sehr dickwandigen Kautschukröhrenstückchen hergestellt und, damit sie sich durch Pressung von innen nicht aufbauchen, mit einer Schnur scharf und dicht umbunden. Wollte man der geringeren Zerbrechlichkeit halber statt der Glasröhre *b* eine Kautschukröhre (wie nach der Methode Arendt's) anwenden, so würde man ungenaue Marken an der Bürette erhalten, wegen der dauernd sich verändernden Länge der Flüssigkeitssäule in *c* und der demnach sich in gleichem Sinne veränderlich gestaltenden Pressung auf die innere nachgiebige Wandung jener Kautschukröhre. Die zu theilende Bürette *c* ist der Länge nach mit 2 parallel aufgeklebten Papierstreifen versehen, die zwischen sich eine Bürettenfläche von 3—4 Mm. Breite frei lassen. Sie selbst wird in völlig senkrechter Stellung durch das Stativ *B* getragen, welches zu ihrer Aufnahme einen konisch zulaufenden Spalt besitzt, dessen engere Stelle circa 5—6 Mm. beträgt (siehe Querschnitt *d*). Zur Befestigung der Bürette legt man um dieselbe an 2 Stellen eine Schnur, schiebt die Enden durch jenen Spalt und bindet sie auf der andern Seite über ein Holzstäbchen zusammen, welches nun bis zum Festsitzen als Wirbel gedreht werden kann. Hierbei sorgt man dafür, dass die freie Stelle der Bürette, zwischen den Papierstreifen nach vorn, jenem Spalt gerade gegenüber so zu liegen kommt, dass das Auge gleichzeitig durch Bürette und Spalt frei hindurchsehen kann. Nachdem alles so vorbereitet, schreitet man zum Eintheilen der Bürette. Zu dem Ende wird bei verschlossenem Hahn o die

Bürettenröhre *c* mit Wasser angefüllt und ein Schwimmer eingesenkt. Alsdann lässt man durch Oeffnen des Hahns *o* so viel Wasser nach *r* treten als zur Austreibung sämmtlicher in *b*, *o* und *n* vorhandenen Luft erforderlich ist. Sollte sich hierbei der Schwimmer zu tief gesenkt haben, so füllt man so viel Wasser nach, bis die Schwimmermarke eine gewünschte Lage für den ersten Theilstrich besitzt. Diesen ersten, sowie auch alle folgenden Theilstriche notirt man auf den beiden Papierstreifen mittelst eines feingespitzten Bleistift und des Lineals *l* so, dass dieselben jedesmal mit der zur Linie verkürzten Schwimmermarke coincidiren. Hierauf giebt man dem Hahne *o* die für die Communication von *a* mit *r* nöthige Stellung und presst mit Hülfe der Kautschukkugel *k* so viel Wasser aus *r*, bis dieses seinen Stand bei der Marke *n* hat. Das scharfe Einstellen der Wasseroberfläche mit den Marken *n* und *m* geschieht bei kurzer Uebung sehr leicht, wenn man den Hahn *o* mit der linken, die Quetschschraube der Kautschukkugel aber gleichzeitig mit der rechten Hand dirigirt und man den Hahn *o* um so mehr schliesst, je mehr die Wasseroberfläche sich der betreffenden Marke nähert. Ist diess erreicht, so stellt man durch entsprechende Hahndrehung die Verbindung zwischen *r*, *b* und *c* her, indem man *r* sich genau bis zur Marke *m* mit Wasser aus *c* anfüllen lässt, welches anfangs von selbst durch Druckdifferenz eintritt, später aber durch Losschrauben der Kautschukkugel erzielt wird. Steht das Wasser bei *m* so wird der Hahn *o* in die Verbindungsstellung *r* mit *a* gebracht, wobei das Wasser zum Theil von selbst in das untergestellte Becherglas *C* fliesst. Während diess vor sich geht, notirt man den neuen Stand der Schwimmermarke in *c*, und es ist klar, dass der Abstand derselben von der ursprünglichen Marke genau so viel beträgt, als der Capacität von *r*, zwischen seinen Marken, entspricht. Nun beginnt das Spiel von Neuem, indem man zunächst auf die Marke *n* einstellt (welches ziemlich leicht durch Ausübung eines geringen Drucks mit Zeigefinger und Daumen auf die Kautschukröhre gelingt), und dann durch Füllung von *r* bis zur Marke *m* aus der Röhre *c* u. s. f.

In dieser Weise ist es ein Leichtes, an einem Tage viele Büretten hinter einander abzutheilen, indem man nur neue Röhren aufzustecken und in den Canal von *B* zu befestigen braucht. Die Uebertragung der in obiger Weise gewonnenen Bleistiftmarken, sowie die fernere Eintheilung der Röhre geschieht mittelst eines Diamants oder durch Flusssäure-Aetzung in bekannter Weise. Alle Röhren, sowie auch das Messgefäss *r* müssen an ihrer inneren Wandung durch Schwefelsäure oder Alkohol gründlich gereinigt sein, damit das Wasser gleichförmig adhärirt und nicht tropfenweise sitzen bleibt. Selbstverständlich würde man bei dieser Methode zu calibriren auch umgekehrt verfahren können, wie bei der Methode Arendt's, indem man die in *r* gemessenen Wasserquantitäten nach *c* einpumpt; doch ist das Auslaufenlassen von oben ab vorzuziehen, weil es an sich bequemer ist und in derselben Weise auch die Flüssigkeiten beim späteren Gebrauche abfliessen, so dass in beiden Fällen gleiche Flüssigkeitsmengen an der innern Wandung haften bleiben. Jede getheilte Bürette wird zweckmässig noch dadurch auf ihre Richtigkeit geprüft, dass man in ein trockenes 100 C.C. Maassfläschchen mit dünnem Halse, bis zu dessen durch directe Wägung genau bestimmter Marke, entweder auf einmal (bei grossen Büretten) oder durch wiederholte Füllung nach einander Wasser einfliessen lässt, und nun beobachtet, ob die Schwimmermarke der Bürette ebenfalls einen Verbrauch von genau 100 C.C. anzeigt. Eine hierbei resultirende kleine Differenz kann man wohl auf die einzelnen Abtheilungen der Röhre vertheilen, stellen sich jedoch merkliche Abweichungen heraus, so ist die Eintheilung zu wiederholen. Alle Ablesungen der Schwimmermarke an der Bürettenscala werden erst nach einiger Zeit genommen, sobald die an der Glaswand haftende Flüssigkeit sich nach unten gesammelt hat.

Marken von Vollpipetten werden in folgender Weise festgestellt:

Zunächst lässt man eine vorher mit Schwefelsäure gereinigte und dann mit Wasser gefüllte Pippette durch ihre Spitze *nach der von* Mohr vorgeschlagenen „Abstrich-

methode ablaufen, und notirt mittelst eines Tusche-Pünktchens den Stand der noch restirenden kleinen Flüssigkeitsmenge an der Ausflussspitze. Sodann wird die Pipette umgekehrt, letztere Spitze nach oben gerichtet, an *b* und den Halter *B* befestigt und von *r* aus, genau bis zu genanntem Tusche-Pünktchen voll Wasser gepumpt. Es werden nun in der vorher beschriebenen Weise die verlangten 1, 2, 5, 10, 25 etc. C.C. auf einmal oder nach einander ausgepumpt und der Wasserstand schliesslich an der Röhre markirt. Auch die Richtigkeit dieser Vollpipetten wird zweckmässig unter Zuziehung eines 100 C.C. Fläschchens nochmals controlirt.

Es bleibt mir nur noch übrig, einiges über Anfertigung des Normalapparates *r* und der Feststellung seiner Marken *m* und *n* zu sagen. (Siehe Fig. V.)

Fig. V.

Zwei dünne, starkwandige, etwa 1 Mm. im Lichten messende Glasröhren *a* und *b* werden an die beiden Seiten einer weiteren Röhre *c*, die annäherend je nach Bedarf 1, 2, 5 oder 10 C.C. Wasser fasst, angeschmolzen und zwar so, dass hierbei die Capacität von *c* sich etwas verringert. Hat man sich nun durch eine vorläufige Probe davon überzeugt, dass der ganze Apparat sammt Glasröhren weniger C.C. Wasser von bestimmter Temperatur als die gewünschten enthält, so wird man durch Anblasen einer kleinen Kugel *e* in einer der Röhren und durch vorläufige Wägungen bald dahin kommen, dass die erforderliche Capacität des Apparats sich zwischen 2 innerhalb der Röhren *a* und *b* liegenden Punkte befinden muss, die nun noch mit aller Sorgfalt festzustellen sind. Zu dem Ende versieht man die Röhre *a* oberhalb der kleinen Kugel *e* mit einem Tusche-Pünktchen *m* als Marke; der Röhre *b* dagegen giebt man der ganzen Länge nach mehrere (etwa 10—15) nicht zu weit auseinander stehende Tusche-Pünktchen. Ein unterhalb der Kugel *e* befestigter Metalldraht, der zu einem Haken gebogen wird, dient dazu, den Apparat an eine Wage bringen zu können. Der so vorbereitete Glaskörper wird nun,

durch Saugen bis zur Marke *m* mit Wasser von bestimmter Temperatur, welches ausgekocht und unter der Luftpumpe erkaltet war, angefüllt, die untere Spitze *b* mit einem Wachspfropf verschlossen und alsdann an die Wage gehängt, deren Gleichgewicht man nun genau durch Auflegen von Tara herstellt. Ist diess geschehen, so lässt man durch Entfernen des Wachspfropfs den grössten Theil des Wassers ausfliessen, bis dessen Stand sich eben in der Röhre etwa bei dem Tusche-Pünktchen *r* zeigt, verschliesst die Spitze *b* und stellt an der Wage neuerdings wieder das Gleichgewicht her, indem man an Stelle des ausgetretenen Wassers Gewichte auflegt, wodurch des letzteren absolutes Gewicht festgestellt wird. Soll, um ein Beispiel zu wählen, der ganze Apparat 5 C.C. = 5 Grm. Wasser fassen, so wird sich bei dieser ersten Wägung wahrscheinlich eine kleinere Menge, etwa = 4,9888 Grm. finden, die also zwischen den Marken *m* und *r* enthalten ist. Lässt man nun abermals Wasser bis zu einem tiefer liegenden Tusche-Pünktchen *s* ausfliessen, so erhält man durch neues Zulegen von Gewichten einen zweiten Ausdruck für die zwischen *m* und *s* enthaltene Wassermenge, die etwa 5,0055 Grm. betragen mag, mithin also zu gross ist. Die Stelle der Röhre *b*, bis zu welcher der Apparat von Marke *m* ab genau 5 Grm. fasst, lässt sich nun aus den beiden vorher durch Wägung gefundenen Zahlen mittelst einfacher Rechnung finden. Der hierbei als calibrisch gleichförmig vorauszusetzende Röhrentheil *r s* besitzt in dem von uns gewählten Beispiele einen Inhalt von 5,0055—4,9888 = 0,0167 Grm. Wasser, und zwar liegt der Punkt *r* um 0,0112 Grm. zu hoch, *s* um 0,0055 Grm. zu tief an der Röhre. Letztere Zahlen verhalten sich aber fast genau wie 2 : 1, d. h. die richtige 5 Grm. Wasser entsprechende Marke *n* findet man, wenn man den Abstand der Tusche-Pünktchen *r* und *s* mit Hülfe eines Zirkels in drei gleiche Theile theilt, in dem Theilpunkte der *s* am nächsten liegt. Diese Marke *n*, so wie auch die obere *m*, werden mittelst eines Diamants eingegraben. Ist die Marke *n* für Wasser von der Temperatur 17,5° C. ermittelt, so thut *man wohl,* sich aus obigen Zahlen noch eine

Marke für die Temperatur 4,1° C., bei welcher Wasser seine grösste Dichte besitzt, zu construiren, die also bei 4,9941 Grm. Wasser in unserem angenommenen Beispiele liegen muss und ebenfalls mit dem Diamant markirt wird. Wenn gleich diese vorerwähnten Bestimmungen, die am besten bei einer der Normaltemperatur von 17,5° C. möglichst naheliegenden Zimmerwärme angestellt werden, mühsam und zeitraubend sind, so ist ihnen doch die grösste Sorgfalt zuzuwenden, um so mehr, da alle hierauf verwendete Mühe bei den späteren Anwendungen durch überraschend genaue Resultate belohnt wird, aus welchem Grunde ich denn auch länger und ausführlicher bei den Einzelheiten dieser Normalbestimmung glaubte verweilen zu müssen. — Von Normal-Cubikcentimetergefässen, wie das vorbeschriebene, habe ich zu meinen Zwecken 3 Exemplare und zwar zu 1, 2 und 5 C.C. Inhalt angefertigt, welche für fast alle vorkommenden Fälle ausreichen dürften, die kleineren Behufs Eintheilung enger, das grosse für die weiteren Büretten und Pipetten.

XXXIX.
Notiz über Magnesiumplatincyanür.

Bei Gelegenheit der Bereitung von Platincyanverbindungen für optische Untersuchungen habe ich sowohl das rothe Magnesiumplatincyanür, welches sich stets aus der wässrigen oder verdünnten alkoholischen Lösung bei freiwilliger Verdunstung im Exsiccator ausscheidet, als auch das gelbe, welches nicht von allen Experimentatoren, ausser Weselsky, beliebig erhalten werden konnte, von Neuem analysirt, da die Zahlen Schafařiks (s. d. Journ. LXVI, 411) für den Wassergehalt des rothen und den Platingehalt des wasserfreien Salzes nicht wohl mit der Formel übereinstimmen und der Wassergehalt des gelben Salzes nach Weselsky (s. d. Journ. LXIX, 286.) nicht mit meinen analytischen Daten zusammentrifft.

Der Wassergehalt des rothen Salzes beträgt ohne Zweifel 7 Atome, wenigstens stimmen die von mir erhaltenen Zahlen aus drei unter sich wenig abweichenden Versuchen besser dafür als für 6 Atome, während Schafařiks Resultate (a. a. O.) zwischen beiden inne stehen. Ich erhielt an Wasser 27,47 p.C., die Formel MgCy + PtCy + $7\dot{H}$ verlangt 27,9 p. C. Von diesem Wassergehalt entweichen bis 150° 5 Atom und es hinterbleibt das farblose Salz MgCy + PtCy + $2\dot{H}$, welches erst bei 200—230° völlig wasserleer und orangegelb wird.

Das wasserleere Salz, in Wasser gelöst und mit Kupferchlorid versetzt, gab 111,3 p.C. bei 150° getrockneten Kupferplatincyanürs, CuCy + PtCy, und 19,4 p.C. $\dot{M}g_2\dddot{P}$. Daraus stellt sich folgende Zusammensetzung des rothen krystallisirten Magnesiumsalzes heraus:

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.
Mg	12	5,47	5,04
Pt	98,94	43,60	43,30
Cy_2	52	23,03	—
$\dot{H}_7$	63	27,90	27,47

Das gelbe Magnesiumplatincyanür wird stets sicher nach einer der von Weselsky (a. a. O.) angeführten Methoden erhalten, am schönsten, wenn man eine gesättigte alkoholische Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die ziemlich grossen langen und platten Prismen sind vollkommen luftbeständig und fluoresciren unter einem blauen Kobaltglas mit eben so intensiv grünem Licht, wie das Baryumplatincyanür, zeigten mir aber im diffusen Tageslicht nicht den bläulichen Flächenschiller wie das letztere Salz.

Ihre Zusammensetzung ist nicht, wie Weselsky angiebt, MgCy + PtCy + $6\dot{H}$, sondern sie enthalten nur 5 Atome Wasser, wovon sie 3 bei 100—150° verlieren. Sie verloren nämlich bei 100° und selbst bis 160° nicht mehr als 12,5 p.C. und bis 230° weitere 8,7 p.C., die Rechnung verlangt

Atomgew.			Gefunden.	
Mg	12	5,77	—	—
Pt	98,94	47,58	—	—
Cy_2	52	25,00	—	—
$\dot{H}_2$	18	8,66 } 21,65	8,7 } 21,3	8,78 } 21,18
$\dot{H}_3$	27	12,99	12,6	12,40

Auch stimmt Weselsky's gefundener Wassergehalt (22,6—22,7) besser mit vorstehender als mit der von ihm aufgestellten Formel.

Das Magnesiumplatincyanür zeigt mehr noch wie andere Verbindungen den Einfluss eines bestimmten Wassergehalts mancher Salze auf die Eigenschaft der Fluorescenz; das rothe Salz mit 7 Atomen und das weisse mit 2 Atomen Wasser fluoresciren nicht, nur das mit 6 Atomen. Wenn man daher eine mit rothem Salz auf Papier aufgetragene Schrift erwärmt, um zu den bekannten Fluorescenzversuchen geeignete Schrift zu erhalten und die Temperatur ist über 50⁰—60⁰ gestiegen, so erhält man ein negatives Resultat, weil schon bei dieser Temperatur die Umwandlung des gelben in weisses Salz statt findet.

W.

XL.
Notizen.

1) *Ueber die Melezitose, eine neue Zuckerart.*

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5) p. 224.)

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die zuckerartigen Körper, habe ich vor einigen Jahren in der *Manna* von *Briançon*, einem zuckerartigen Exsudate des Lerchenbaums, einen neuen dem Rohrzucker ähnlichen Zucker gefunden. Ich konnte damals wegen Mangel an Material die Untersuchung nicht weiter fortsetzen, bin aber seitdem durch die Güte des Herrn Prof. Meissas in den Stand

gesetzt worden, mit einer hinreichenden Menge dieser Manna die Untersuchung wieder aufzunehmen. Die Manna enthält eine neue Substanz, welche wegen ihrer Analogien mit dem Rohrzucker sehr interessant ist; ich werde sie *Melezitose* nennen von *méléze* dem französichen Namen des Lerchenbaums. Um sie auszuziehen behandelt man die Manna von Briançon mit kochendem Alkohol, verdampft zur Extractconsistenz und lässt die Masse während einiger Wochen stehen. Die Melezitose krystallisirt in einer syrupartigen Mutterlauge, man presst sie ab, wäscht sie mit lauwarmen Alkohol und krystallisirt sie aus kochendem Alkohol um. Sie bildet dann harte, glänzende und sehr kleine Krystalle, die unter dem Mikroskop als scharfe rhombische Prismen, ähnlich denen des Rohrzuckers erscheinen. Ich habe sie nicht so gross erhalten, dass sie gemessen werden konnten. In Masse gesehen sind die Krystalle undurchsichtig und lassen die einzelnen Individuen nicht erkennen. Die Melezitose schmeckt süss, ähnlich der Glykose, also viel weniger als der Rohrzucker. Sie ist sehr löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und wenig löslich in gewöhnlichem kochenden Alkohol. Absoluter Alkohol fällt aus einer concentrirten wässrigen Lösung die Melezitose allmählich krystallinisch, ihre wässrige Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten syrupartig und krystallisirt sehr spät.

Die bei 110° getrocknete Melezitose hat dieselbe Zusammensetzung wie der Rohrzucker, wird also durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ ausgedrückt. Unter 140° schmilzt sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Ihre Reactionen sind ähnlich denen des Rohrzuckers. Sie reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali nicht merklich, wird bei 100° nicht von Alkalien verändert, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte geschwärzt und bräunt sich mit kochender Salzsäure rasch. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt die Melezitose in einen der Glykose ähnlichen und mit derselben identischen Zucker um, welcher die Kupferlösung reducirt und bei 100° von Alkalien zersetzt wird. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, ohne Schleimsäure daraus zu bilden. Die Lö-

sung der Melezitose wird von ammoniakalischem Bleioxyd gefällt. Mit Bierhefe gährt dieselbe nur langsam und unvollständig, in manchen Fällen gar nicht, ist sie aber durch Schwefelsäure verändert worden, so gährt sie augenblicklich und verwandelt sich fast vollständig in Alkohol und in Kohlensäure.

Das Rotationsvermögen der Melezitose ist bei 20° in einer Lösung von $\frac{1}{5}$ und auf die Uebergangsfarbe bezogen + 90,3°. Eine $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure enthaltende Lösung dreht + 17,7°, nachdem sie während 10 Minuten auf 100° erhitzt worden ist + 12,2° und nach einer Stunde + 9,8°, nach zwei Stunden + 9,8°.

Die Melezitose hat also ein um $\frac{1}{4}$ höheres Rotationsvermögen als der Rohrzucker, welches sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure langsamer verringert als das des Rohrzuckers und nicht negativ wird wie bei diesem; diese Beobachtung ist wesentlich. Das Rotationsvermögen der modificirten Melezitose ist fast gleich mit dem der Glykose.

Diese Eigenschaften, sowie der weniger süsse Geschmack und die viel schwierigere Gährungsfähigkeit, unterscheiden die Melezitose vom Rohrzucker.

Die Trehalose unterscheidet sich von der Melezitose durch ihr Rotationsvermögen, welches gleich + 208° ist und durch eine auffallend grössere Beständigkeit.

Die Melitose zeigt ein Rotationsvermögen, welches kaum verschieden von dem der Melezitose ist, und welches unter dem Einfluss der Schwefelsäure ebenso variirt, aber die Melitose gährt leichter und mit der besondern Erscheinung, dass sie nur zur Hälfte gährt, ausserdem liefert sie Schleimsäure.

Nach diesen Thatsachen sieht man, dass der Rohrzucker, der lange Zeit isolirt stand, der Typus einer Klasse von Körpern wird die sich täglich vermehren; das Gleiche gilt von dem Traubenzucker.

Der früher nur für den Traubenzucker gebrauchte Name Glykose bezeichnet gegenwärtig eine ganze Reihe bestimmter zuckerartiger Körper, den Traubenzucker, den Malzzucker, den Fruchtzucker, den Zucker der Holzfaser,

die Glykose des Milchzuckers und vielleicht die des Gummi etc. Alle diese Glykosen sind zuckerartige Körper, welche direct gährungsfähig sind, durch Alkalien verändert werden und die Kupferlösung reduciren etc.

Ebenso stellen sich dem Rohrzucker zur Seite verschiedene schwer gährungsfähige Zuckerarten, welche bei 100° nicht von Alkalien verändert werde und Kupferlösung nicht reduciren, bei 130° alle die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ haben und durch Säure verändert und in neue Zuckerarten verwandelt werden, welche zur Kategorie der Glykosen gehören.

Das erste Beispiel eines solchen zur Reihe des Rohrzuckers gehörigen Zuckers war die Melitose, ihr schlossen sich die Trehalose, dann die Mykose Mitscherlich's und die Melezitose an.

Es wird künftig wesentlich sein diese Resultate bei analytischen Untersuchungen in Bezug auf Zuckerarten zu beachten und nicht mehr mit dem Rohrzucker die analogen Zuckerarten zu verwechseln, wie es jedenfalls mehrmals geschehen ist, indem man nur die allgemeine Reaction ihrer Lösungen berücksichtigte, ohne sie zu isoliren und rein darzustellen.

Die Resultate verdienen aber auch in synthesischer Hinsicht nicht weniger Berücksichtigung; sie beweisen dass die künstliche Bildung des Rohrzuckers eine viel schwierigere Aufgabe ist als man bisher annahm, so lange kein isomerer Zucker bekannt war. Die Methoden zur Darstellung eines solchen Zuckers, wenn sie nicht zufällig entdeckt werden, müssen sich auf das vergleichende Studium dieser verschiedenen isomeren Körper gründen und ein allgemeines Gesetz für ihre Bildung ergeben.

---

2) *Notiz über Verhalten des molydänsauren Ammoniaks als Reagens in gewissen Fällen.*

Wenn eine Flüssigkeit, die auf Phosphorsäure mittelst molybdänsäuren Ammoniaks geprüft werden soll, ein durch Salpetersäure zersetzbares Jodmetall enthält, so erscheint

nach J. W. Bill (Sillim. Journ. Juli 1858) der bekannte gelbe Niederschlag nicht, sondern ein grüner oder gar keiner und es bildet sich eine grüne Flüssigkeit. Diess beruht auf einer Zersetzung der Molybdänsäure durch das freie Jod, wodurch molybdänsaures Molybdänoxyd entsteht. Wenn daher molybdänsaures Ammoniak mit Salpetersäure und Jodkalium versetzt wird, so entsteht eine blaue Lösung und giesst man diese auf den gelben Niederschlag, so entsteht ein grüner. Fügt man zu dem gelben Niederschlag Salpetersäure und Jodkalium, so bildet sich eine grüne Lösung. Diese setzt nach einigen Wochen grosse Jodkrystalle an den Gefässwänden ab, indem sie sich braun färbt und dabei ein Gas entwickelt, welches zugeschmolzene Gefässe zu sprengen im Stande ist.

Die bei jener Zerlegung vor sich gehende Reaction kann so voranschaulicht werden: $2N\dot{H}_4\dddot{Mo}, 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}, KJ$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ $= \ddot{Mo}\dddot{Mo}, 2N\dot{H}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}, \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und J.

---

3) *Verbessertes Reagens auf Kalisalze.*

Die Weinsäure, welche bekanntlich kein sehr empfindliches Reagens auf Kali in sauren Flüssigkeiten ist, hat W. Plunkett (Chem. Gaz. 1858. No. 375.) durch das saure weinsaure Natron ersetzt. Durch dieses Salz wird die bei der Ausscheidung des Weinsteins frei werdende Säure gebunden und der Verf. hat sich durch directe Proben von der weit grösseren Empfindlichkeit dieses Reagens überzeugt. Wenn man z. B. aus einem Kalisalz durch Weinsäure zuerst ausfällt, was sich als Weinstein ausscheiden will, so verursacht eine Lösung des zweifach weinsauren Natrons im Filtrat sogleich noch eine Trübung und Ausscheidung von Weinstein. Eine Lösung die 1,25 Th. schwefelsaures Kali in 1000 Th. Wasser enthielt, und mit Weinsäure auch nach langem Stehen keine Fällung gab, wurde durch das Natronsalz nach gutem Umschütteln getrübt.

XLI.
Untersuchungen über die Wachsthumsverhältnisse der Haferpflanze.

Von
Dr. P. Bretschneider.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Ritthausen wurden im verflossenen Jahre auf der Versuchsanstalt zu Ida-Marienhütte bei Saarau nachstehende Untersuchungen vorgenommen, deren Zweck der Hauptsache nach der war, die Zusammensetzung der Haferpflanze in verschiedenen Perioden der Entwicklung, sowohl mit Rücksicht auf die elementaren Bestandtheile derselben, welche die organische Substanz constituiren, als auch auf die in der Asche sich vorfindenden assimilirten unorganischen Nahrungsstoffe zu erforschen.

Nachdem auf analytischem Wege die Nothwendigkeit gewisser Aschenbestandtheile zur Ausbildung der Pflanzen festgestellt worden war, und man gefunden hatte, dass ohne die Mitwirkung derselben auf synthetischem Wege die völlige Ausbildung der Pflanzen nicht erlangt werden konnte, wie diess namentlich aus den schönen Untersuchungen von Wiegmann und Polstorff*) hervorging, sind von verschiedenen Forschern Untersuchungen, namentlich über die Zusammensetzung der Pflanzenaschen angestellt worden. Dieselben beschränkten sich jedoch zum grösseren Theile darauf, entweder die Asche der Pflanze mit allen ihren Theilen, oder die einzelnen Theile der Pflanze in irgend einer Periode ihrer Entwicklung zu untersuchen, und namentlich waren es die Culturgewächse, denen man eine besondere Aufmerksamkeit zuwandte, seit Liebig mit schöpferischem Geist das Gebiet der Agriculturchemie eröffnet hatte. Solche Untersuchungen lehren wohl im

*) Wiegmann und Polstorff. Ueber die unorganischen Bestandtheile der *Pflanzen etc.* Braunschweig 1842.

Allgemeinen, welche unorganischen Stoffe gewisse Pflanzen oder Pflanzentheile zur Zeit der Untersuchung enthalten, welche Vertheilung sie im Pflanzenorganismus erfahren, und wie die relativen Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandtheile in verschiedenen Organen der Pflanze sich ändern, sie gestatten aber weder einen Schluss über die Quantitäten der unorganischen Stoffe, welche in verschiedenen Lebensphasen der Culturgewächse einer bestimmten Fläche Landes entzogen werden, noch können sie die Mittel an die Hand geben, einen gewissen Zusammenhang zwischen den organischen und unorganischen Nahrungsstoffen aufzufinden. Noch viel weniger erfährt man auf diesem Wege, ob sowohl die elementaren als die Aschenbestandtheile zu allen Zeiten, und in allen Entwicklungsstadien von der Pflanze in gleichem Maasse assimilirt werden, oder ob in verschiedenen Perioden des Pflanzenlebens gewisse Nahrungsstoffe hauptsächlich, und in reichlicherer Menge aufgenommen werden, als die übrigen ebenfalls vorhandenen.

Diesen Zweck zu erreichen haben mehrere Forscher Pflanzen in verschiedenen Entwicklungsperioden untersucht und gleichzeitig das absolute Gewicht der geernteten Pflanzenmasse festgestellt. So Boussingault die Weizenpflanze, Schleiden und Schmidt die Futterwicke, Scheven die Gerstenpflanze u. A. Mehrere Untersuchungen sind auch mit Hafer angestellt worden, namentlich von Norton in umfassender Weise, die meisten Untersuchungen über die Haferpflanze*) dehnen sich jedoch weder auf die ganze Pflanze und deren Bestandtheile, noch auf einzelne Theile derselben und deren vollständige Zusammensetzung aus, vielmehr war es meist der Same, dessen Gehalt an Proteïnverbindungen, Stärke, Holzfaser, Asche u. s. w. man zu andern Zwecken ermittelte. Mögen daher

*) Ich erwähne die von Völker, Horsford und Krocker, Fehling und Faisst etc. (Die Arbeit des Dr. Arendt: das Wachsthum der Haferpflanze etc. Leipzig, F. A. Brockhaus, ist ohngefähr gleichzeitig mit der des Verf. angestellt, und war demselben bei *Ausarbeitung* der Abhandlung noch nicht bekannt. D. Red.)

die unsern trotz ihrer vielfachen Mängel einen Beitrag liefern zur Reihe der in der Neuzeit begonnenen Untersuchungen, die geeignet erscheinen, uns einen Einblick in die vitalen Processe in der Pflanze zu verschaffen. Wir sind überzeugt, dass nur eine grosse Reihe unter den verschiedensten Bedingungen angestellter Beobachtungen einigen Aufschluss über die Vorgänge in einer Culturpflanze oder deren Familie wird zu geben vermögen, da klimatische und Bodenverhältnisse und andere zum Theil noch nicht hinreichend gekannte Einflüsse die Zusammensetzung der Pflanzen, wenn auch nicht in der Art, so doch in den Mengenverhältnissen der einzelnen Nahrungsstoffe zu verändern im Stande sind, und selbst auf ein und demselben Ackerlande gezogene Pflanzenindividuen derselben Art in nicht unerheblicher Weise in ihrer Zusammensetzung variiren können. Wir erinnern nur an das mächtige Wachsthum verhältnissmässig weniger Pflanzen, die umgeben sind von einer bei Weitem überwiegenden Anzahl weniger üppig entwickelter Individuen. Nach den umfassenden Untersuchungen von Dr. Ritthausen unterscheiden sich die ersteren von den letzteren ganz wesentlich durch eine grössere Menge an Vegetationswasser, Albuminverbindungen und Asche, welche letztere auch in ihrer Zusammensetzung wiederum sehr verschieden sich zeigt von der dürftig vegetirenden Pflanze. Sehr selten wird man bei Betrachtung der Vegetation einen ganz gleichmässigen Stand der Culturgewächse finden können — es ist fast niemals der Fall — und aus diesem Grunde wird es schwierig, auf analytischem Wege Resultate zu erlangen, die grosse Regelmässigkeit zeigen, vielmehr werden Schwankungen und Abweichungen immer zu beobachten sein.

Der Boden des Versuchsfeldes, auf welchem der Hafer ausgestreut werden sollte, der bestimmt war, das Material zu den Untersuchungen zu liefern, ist ein lehmiger Sandboden, und enthält:

	Ackerkrume.	Untergrund.
SiO_3	82,47	83,90
Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO	11,02	11,40
CaO	0,22	0,12
MgO	0,93	0,54
KO	0,16	0,17
NaO	0,31	0,12
PhO_5	0,012	Spur
SO_3	Spur	Spur
Organische Substanz und Wasser	4,87	3,71

Die Vorfrucht war Gerste, doch kann die frühere Fruchtfolge, da das Feld erst seit Ende 1856 der Versuchs-Anstalt zugehört, nicht angegeben werden. Am 22. April 1857 wurde die Parzelle mit 26 Metzen = 81,2 Pfund Zollgewicht, Rispenhafer p. Morgen ohne Düngung bestellt. Der Same wurde breitwürfig ausgesät und untergeeggt. Nach Verlauf von 58 Tagen, am 19. Juni, hatten die meisten Pflanzen 4—5 Blätter nach dem Cotyledo entwickelt, am 6. August trat völlige Reife ein, so dass die ganze Vegetationszeit, die Zeit des Keimens mit inbegriffen, vom Tag der Aussaat bis zur Reife 106 Tage umfasst. Namentlich in der Zeit der beginnenden Reife der Samen fiel nur äusserst wenig Regen. Die physikalische Beschaffenheit des Bodens ist bei mässiger Feuchtigkeit eine lockere, doch reicht der verhältnissmässig geringe Thongehalt aus, ihn cohärent zu machen, wenn anhaltende Wärme eintritt, es entstehen dann Risse und Sprünge in grosser Anzahl.

Die Einsammlung des Untersuchungsmaterials erfolgte in fünf verschiedenen Perioden der Entwicklung, und um vergleichbare Grössen desselben zu gewinnen, wurde jedesmal eine Quadratruthe genau abgemessen, die darauf stehenden Pflanzen mittelst der Sichel dicht über dem Boden abgeschnitten, und sogleich gewogen. Um jedoch bei etwa nicht gleichmässigem Stande eine Correction anbringen, und Rechenschaft geben zu können über die Anzahl der jedesmal pr. Quadratruthe geernteten Pflanzen, aus deren Zahl und Gewicht sich das Gewicht der Ernte von einem regelmässig bestandenen Felde berechnen liesse, wurden jedesmal aus dieser Quadratruthe vier Quadratfuss abge-

messen, die darauf stehenden Pflanzen gezählt, und besonders' gewogen. Wie aus den weiter unten angegeben Zahlen hervorgeht, differiren die wirklich erhaltenen Erntegewichte von den berechneten zum Theil beträchtlich, wir glaubten jedoch der Wahrheit näher zu kommen, wenn wir die berechneten Erntegewichte allen übrigen Berechnungen zu Grunde legten, auch finden sich, so weit diess nöthig war, neben diesen die aus den wirklich erhaltenen Erntegewichten resultirenden Zahlen. Wie sich aus dem soeben Mitgetheilten ergiebt, wurden die Wurzeln von allen Untersuchungen ausgeschlossen, die zur Vollständigkeit allerdings auch gehört hätten, es war jedoch durchaus unmöglich, dieselben unverletzt herauszunehmen, und wäre diess möglich geworden, so erschien das Abwaschen derselben darum nicht statthaft, weil durch das Waschwasser lösliche Körper entfernt worden wären. Aus diesem Grunde unterblieb das Sammeln der Wurzeln überhaupt, und es sind unter der „ganzen Pflanze" daher nur die dicht über dem Boden geschnittenen Pflanzen zu verstehen. Das Einsammeln der Pflanzen geschah jedesmal in den Nachmittagsstunden regenfreier Tage und zwar in folgenden Perioden:

I. Periode 19. Juni. Nach dem Cotyledo ist bei den meisten Pflanzen das vierte bis fünfte Blatt entwickelt.
II. „ 29. Juni. Die Blüthenrispe tritt aus dem Hüllblatt.
III. „ 8. Juli. Völlige Blüthe.
IV. „ 28. Juli. Beginnende Reife; der untere Theil der Pflanze mit Einschluss der Blätter gelblich, der obere mehr oder minder grün.
V. „ 6. August. Vollständige Reife.

Die directen Wägungen ergaben:

	Gewicht der Pflanzen pro □ Ruthe. Grm.	Gewicht der Pflanzen pro Hectare. Kilogr.	Zahl der auf 4 □' befdl. Pflanzen.	Gewicht der auf 4 □' gew. Pflanzen	Mittelzahl der Pflanzen auf 4 □'.	Mittel der Pflanzenzahl pro □ Ruthe.
I.	10594	7469,4	506	539		
II.	18100	12761,5	580	1029		
III.	23392	16492,7	341	943	314	7850
IV.	17486	12328,6	305	765		
V.	12116	8542,5	298	530		

Es wurde das Mittel aus den drei letzten Perioden gezogen, weil die Zahlen in derselben eine grössere Uebereinstimmung zeigen. Es ist selbst bei aller Sorgfalt durch die breitwürfige Aussaat nicht zu erreichen, dass der Stand der Pflanzen ein ganz gleichmässiger werde.

Aus Zahl und Gewicht der auf 4 □' befindlichen Pflanzen berechnet sich folgendes Erntegewicht.

	pro □ Ruthe.		pro Hectare.	
I.	8350	Grm.	5887,2	Kilogr.
II.	13925	„	9817,9	„
III.	21700	„	15299,8	„
IV.	19675	„	13871,8	„
V.	13950	„	9835,5	„

I. *Bestimmung des Vegetationswassers und der Trockensubstanz.*

Die frischen Pflanzen wurden in der ersten Periode, in der die Axenorgane von den seitlichen noch weniger differenzirt sind, unmittelbar zerschnitten, noch feucht gewogen, dann bei 110° C. getrocknet, und wieder gewogen. Man ermittelte auf diesem Wege die Menge des Vegetationswassers und der Trockensubstanz. In den späteren Perioden, mit Ausnahme der zweiten, in welcher eines Unglücks halber die „ganze Pflanze" von den meisten Untersuchungen ausgeschlossen ist, wurde ein Theil der Pflanzen ganz ebenso behandelt, wie oben, und als „ganze Pflanze" bezeichnet, von einem andern Theile der Pflanzen wurden die Halme, die Blätter und von der vierten Periode an auch die Samen, besonders genommen, und deren Trockensubstanz und Vegetationswasser auf gleiche Weise ermittelt.

Analytische Belege:

I. 17,086 „ganze Pflanze" gaben Trockensubstanz 3,4515 = 20,20 p.C. Trockensubstanz 79,80 p.C. Wasser.

III. 18,397 „ganze Pflanze" gaben Trockensubstanz 4,881 = 26,53 p.C. Trockensubstanz 73,47 p.C. Wasser.

IV. 20,534 „ganze Pflanze" gaben Trockensubstanz 7,441 = 36,23 p.C. Trockensubstanz 63,77 p.C. Wasser.

V. 13,057 „ganze Pflanze" gaben Trockensubstanz 8,466 = 64,83 p.C. Trockensubstanz 35,17 p.C. Wasser.

Auf einem Hectar erntete man:

	Trockensubstanz. Kilogr.	Wasser. Kilogr.	Trockensubstanz Kilogr.	Wasser. Kilogr.
I.	1508,8	5969,3	β*) 1189,2	4697,9
III.	4375,5	12117,2	4059,0	11240,7
IV.	4466,7	7861,9	5025,7	8846,0
V.	5538,1	3004.4	6376,3	3459,1

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich:

1) Dass vom Beginn der Vegetation bis zur Reife eine continuirliche Zunahme an Pflanzenmasse erfolgt.

Die absolute Zunahme verhält sich:

1 : 2,89 : 2,96 : 3,67

β) 1 : 3,41 : 4,22 : 5,36

2) Dass diese Zunahme nicht zu allen Zeiten eine gleichmässige ist.

3) Dass die relative Menge des Vegetationswassers in der ersten Periode am grössten ist, und sich im Verlaufe der Vegetation fortwährend verringert, so zwar, dass die geringste procentische Menge des Vegetationswassers in der fünften Periode, zur Zeit der Reife, angetroffen wird.

4) Dass die absolute Menge des Vegetationswassers zur Zeit der Blüthe am bedeutendsten ist.

Vielleicht erfährt nichts grössere Schwankungen, als die Menge des Vegetationswassers, nasse und trockne Jahre üben möglicher Weise einen Einfluss aus, doch dürfte im Allgemeinen festzuhalten sein, dass, wie gross oder wie gering die procentische Menge desselben auch sei, dennoch die relative Menge abnehmen muss, da in den späteren Perioden das verdampfende Wasser nicht in gleichem Maasse wieder ersetzt wird, wie in den ersten.

Da in unsern Untersuchungen die einzelnen Perioden nicht gleiche Zeiträume umfassen, so wird die ungleichmässige Zunahme an trockener Pflanzenmasse hervortreten, wenn wir sie auf den einzelnen Vegetationstag zurückführen.

	Zunahme an Trockensubstanz pro Hectare. Kilogr.	Kilogr.	Dauer der Periode. Tage	Tägliche Zunahme auf einem Hectare. Kilogr.	Kilogr.
I.	1508,8	β. 1189,2	58	26,01	β. 20,5
III.	2866,7	2869,8	19	150,88	151,0
IV	91,2	966,7	16	5,70	60,4
V.	1071,4	1350,6	13	82,41	103,8

*) Mit β bezeichnen wir von nun an immer die aus den berechneten Erntegewichten erhaltenen Zahlen.

Aus diesen Berechnungen, in denen der Zeitraum von der ersten bis zur dritten Periode zusammengefasst ist, geht hervor, dass die Zunahme an Pflanzenmasse in der Zeit der Blüthe am grössten ist. In dieser Periode hat die Pflanze ihre volle Höhe erreicht, alle oberirdischen Theile, mit Ausnahme weniger Blätter, sind vollkommen grün und befähigt, Nahrung der Atmosphäre zu entnehmen, ebenso wird der Pflanze durch die Wurzel eine reichliche Menge Nahrungsstoffe dargeboten. Bis zur Blüthe richtet sich die Thätigkeit der Pflanze vornehmlich auf die Bildung ihrer Organe, es findet ein Wachsthum des Halmes und der Blätter, eine Umwandlung letzterer in Blüthen statt, es wird also ein grosser Aufwand von Nahrungsmitteln erforderlich, während nach der Blüthe die Bildung und Ausbildung der Frucht die Thätigkeit des in den vorhergehenden Perioden gebildeten Organismus in Anspruch nimmt.

II. Bestimmung der elementaren Bestandtheile der Pflanze aus der Aschenmenge.

a) Die ganze Pflanze.

Als Material zu diesen Bestimmungen diente die bei 110° C. ausgetrocknete vegetabilische Substanz, die in ein möglichst feines Pulver durch Zerreiben im Porcellanmörser verwandelt wurde. Die Elementaranalyse wurde nach der von Liebig angegebenen, die Stickstoffbestimmung nach der von Péligot modificirten Varrentrapp-Will'schen Methode ausgeführt; bei der Aschenbestimmung wurde das von Ritthausen angegebene Verfahren in Anwendung gebracht.

Analytische Belege:

I.	0,321	Trockensubstanz	gaben	CO_2	0,544	HO	0,180
III.	0,330	„	„	CO_2	0,590	HO	0,194
IV.	0,370	„	„	CO_2	0,651	HO	0,211
V.	0,385	„	„	CO_2	0,662	HO	0,204

I.	0,863	Trockensubstanz	gaben	Asche	0,074	= 8,57	p.C.
III.	1,022	„	„	„	0,061	= 5,96	„
IV.	0,300	„	„	„	0,016	= 5,33	„
Va.	0,719	„	„	„	0,039	= 5,40	„
b.	0,816	„	„	„	0,044		

I.	0,317 Trockensubstanz gaben	N 0,0114	= 3,59	p. C.
III.	0,547 „ „	N 0,01528	= 2,79	„
IV.	0,700 „ „	N 0,0195	= 2,78	„
V.	0,439 „ „	N 0,0107	= 2,43	„

Die ganze Pflanze enthält demnach in 100 Theilen:

	I.	III.	IV.	V.
Organ. Substanz	91,43	94,04	94,67	94,60
Aschenbestandth.	8,57	5,96	5,33	5,40
C	46,22	48,76	47,91	46,89
H	6,23	6,53	6,33	5,88
O	35,39	35,96	37,65	39,40
N	3,59	2,79	2,78	2,43
Asche	8,57	5,96	5,33	5,40

Nach Abzug der Asche enthalten 100 Theile der organischen Substanz:

	I.	III.	IV.	V,
C	50,55	51,85	50,55	49,59
H	6,81	6,95	6,96	6,21
O	38,71	38,24	39,83	41,64
N	3,93	2,96	2,93	2,56

Auf einem Hectare wurden demnach geerntet:

		I.	III.	IV.	V.
		Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
	C	697,36	2133,59	2139,99	2596,81
	H	93,99	285,72	282,74	325,64
	O	533,96	1543,42	1681,71	2182,01
	N	54,16	122,07	124,17	134,57
	Asche	129,30	260,77	238,07	299,05
β.	C	549,64	1979,16	2407,81	2989,85
	H	74,08	265,05	318,13	374,93
	O	420,85	1459,62	1892,18	2512,26
	N	42,69	113,25	139,71	154,94
	Asche	101,91	241,92	267,87	344,32

Aus vorstehender Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse entnehmen wir:

1) Bei beständiger Steigerung der absoluten Menge der assimilirten Elementarbestandtheile und der Asche erfährt sie relative Abänderungen in Verlauf der Vegetation, d. h. die Pflanze bedarf, je nach der Entwickelungsperiode, in der sie sich befindet, verschiedene Quantitäten derselben Nahrungsstoffe zu ihrer Ausbildung.

2) Die absolute Zunahme derjenigen Nahrungsstoffe welche sie in den ersten Perioden vornehmlich aufnimmt

erfolgt nicht in dem Maasse, wie die Zunahme der organischen Substanz überhaupt. Wir sehen diess deutlich an Asche und Stickstoff. Während die Haferpflanze in der ersten Periode der Vegetation procentisch die grösste Menge beider enthält, nehmen die relativen Quantitäten beider bis zur Reife hin ab. Die relative Menge der Asche in den Perioden verhält sich wie

100 : 69,5 : 62,0 : 63,0
die des N 100 : 77,7 : 77,4 : 67,6

Die absolute Zunahme verhält sich:

C	1 : 3,05 : 3,06 : 3,72	β. 1 : 3,60 : 4,38 : 5,43
H	1 : 3,03 : — : 3,46	1 : 3,57 : 4,29 : 5,06
O	1 : 2,75 : 3,14 : 4,08	1 : 3,46 : 4,49 : 5,96
N	1 : 2,25 : 2,29 : 2,48	1 : 2,65 : 3,27 : 3,62
Asche	1 : 2,01 : — : 2,31	1 : 2,37 : 2,62 : 3,37

Während die absolute Zunahme von C, H und O sich von der 1.—5. Periode verhält wie 1 : 5,43 : 5,06 : 5,96, verhält sich die von N und Asche wie 1 : 3,62 : 3,37.

3) Die eben angedeuteten Verhältnisse sowohl, wie die absolute und relative Zunahme des O, die sich schon aus den obigen Zusammenstellungen ergiebt, erhellen deutlich, wenn wir die auf 100 Kohlenstoff assimilirten Mengen von N, H und O nebeneinanderhalten.

	C.	N.	H.	O.
I.	100	7,81	13,4	73,6
III.	100	4,92	13,3	72,5
IV.	100	6,15	12,3	100,8
V.	100	2,61	10,6	106,5

Es ist auffallend, wie sogleich nach der Blüthe der O in weit reichlicherer Menge sich vorfindet, als in den vorhergehenden beiden Perioden. Er wird in IV. und V. von der Pflanze nicht mehr in dem Grade ausgeschieden, wie in I.—III., und es muss dahin gestellt bleiben, ob diess im Zusammenhange steht mit dem allmählichen Verschwinden des Chlorophylls als solches, welches im organischen Zusammenhange mit den Pflanzentheilen und unter Mitwirkung des Lichts durch das Vermögen ausgezeichnet sein soll, die CO_2 zu zerlegen, jedoch wird es wahrscheinlich, dass die Pflanze in den spätern Perioden zur Bildung der organischen Säuren und der Kohlenhy-

drate, welche letzteren sauerstoffreicher und wasserstoffärmer sind als Albuminverbindungen, eine grössere Menge Sauerstoff bedarf. Die Bildung der Albuminverbindungen steht in der fünften Periode bedeutend zurück, denn wir finden, dass auf 100 C nur 2,61 N assimilirt wurden.

Die Nothwendigkeit der Sauerstoffausscheidung aus der Pflanze hat Schleiden unter Anderem auch durch Rechnung erwiesen, indem er hierbei die Zusammensetzung der organischen Substanz der Futterwicke zu Grunde legte. Auf die Zusammensetzung der organischen Substanz des Hafers angewendet, ergiebt sich Folgendes: In der ersten Periode sind vorhanden: 3,93 N, diese bedürfen, um Ammoniak, als welches sie aufgenommen wurden, zu bilden, 0,842 H. Subtrahirt man diese von dem vorhandenen H, so bleiben 5,968. Diese können nur als Wasser in die Pflanze eingedrungen sein, und waren verbunden mit 47,744 O. Es sind aber nur 38,71 O vorhanden, folglich sind 9,03 O ausgeschieden worden. Ausserdem sind vorhanden C 50,55 und bedürfen, um CO_2 zu bilden 134,8 O. Im Ganzen sind also bei der Bildung von 100 Theilen der organischen Substanz in der ersten Periode 143,83 O ausgeschieden worden. Stellen wir dieselbe Rechnung in der fünften Periode auch an, so wurden nur 135,89, also 7,94 Theile O weniger ausgeschieden.

4) Die absolut grösste Menge aller Elementarbestandtheile und der Asche wird zur Zeit der Blüthe assimilirt, wo, wie sich schon oben ergeben hat, auch die grösste Menge der organischen Substanz gebildet wird, in dieser Periode werden alle Bestandtheile in nahezu gleichen Quantitäten von der Pflanze aufgenommen, während in der ersten Periode N und Asche, in der vierten N und O, in der fünften O und Asche hervorragend sind. Es wird diess klar, wenn wir die tägliche Zunahme an den einzelnen Bestandtheilen, den Gehalt der reifen Pflanze = 100 gesetzt, zusammenstellen.

	C.	H.	O.	N.	Asche.
I.	0,31	0,33	0,28	0,47	0,50
III.	2,51	2,68	2,17	2,39	2,13
IV.	0,89	0,88	1,07	1,06	0 47
V.	1,49	1,16	1,89	0,75	1 70

Die tägliche Zunahme auf einem Hectare beträgt:

	I. Kilogrm.	III. Kilogrm.	IV. Kilogrm.	V. Kilogrm.
C	9,47	75,23	26,79	44,77
H	1,27	10,05	3,31	4,37
O	7,08	54,67	27,03	47,69
N	0,73	3,71	1,65	1,17
Asche	1,75	7,36	1,62	5,88

b) Die Pflanzentheile.

Halme. Blätter. Samen.

Halm = nackter Stengel.

Blätter mit der Blattscheide.

Samen mit den Aehrendeckblättern.

Bestimmung des Vegetationswassers und der Trockensubstanz.

				p.C.
		Halme.		p.C.
II.	27,338	gaben Trockensubstanz	6,023	= 22,03
III.	22,230	„ „	6,170	= 27,75
IV.	22,256	„ „	6,561	= 29,47
V.	10,900	„ „	5,384	= 49,39
		Blätter.		p.C.
II.	14,076	gaben Trockensubstanz	3,558	= 25,27
III.	13,938	„ „	3,678	= 26,38
IV.	11,577	„ „	4,415	= 38,13
V.	5,943	„ „	5,308	= 89,14
		Samen.		p.C.
IV.	14,237	gaben Trockensubstanz	7,518	= 52,80
V.	8,133	„ „	6,785	= 82,42

Man erntete demnach in den verschiedenen Perioden:

		II.	III.	IV.	V.
Stengel.	Trockensubstanz	22,03	27,75	29,47	49,39
	Wasser	77,97	72,25	70,53	50,61
Blätter.	Trockensubstanz	25,27	26,38	38,13	89,14
	Wasser	74,73	73,62	61,87	10,86
Samen.	Trockensubstanz			52,80	83,42
	Wasser			47,20	16,58

Bestimmung des N und der Aschenmenge.

		Halme.		p.C.
II.	0,913	gaben Asche	0,049	= 5,34
III.	1,007	„ „	0,048	= 4,76
IV.	0,626	„ „	0,0315	= 5,03
V.	0,455	„ „	0,023	= 5,05

Blätter.

					p.C.
II.	0,873	gaben Asche	0,097	=	11,11
III.	0,789	„ „	0,080	=	10,14
IV.	0,655	„ „	0,080	=	12,21
V.	0,466	„ „	0,053	=	11,37

Samen.

					p.C.
IV.	1,304	gaben Asche	0,056	=	4,29
V.	1,356	„ „	0,060	=	4,42

Halme.

					p.C.
II.	0,662	gaben N	0,0195	=	2,96
III.	0,496	„ „	0,0114	=	2,29
IV.	0,517	„ „	0,0106	=	2,05
V.	0,3445	„ „	0,0043	=	1,24

Blätter.

					p.C.
II.	0,657	gaben N	0,0248	=	3,77
III.	0,397	„ „	0,0133	=	3,35
IV.	0,349	„ „	0,0114	=	3,26
V.	0,367	„ „	0,0095	=	2,58

Samen.

					p.C.
IV.	0,633	gaben N	0,0150	=	2,37
V.	0,780	„ „	0,0215	=	2,75

Zusammenstellung der analytischen Resultate.

		II.	III.	IV.	V.
Halme.	Wasser	77,97	72,25	70,53	50,61
	Trockensubstanz	22,03	27,75	29,47	49,39
	Asche	5,34	4,76	5,03	5,05
	Proteïnverbindung.	18,73	14,49	12,97	7,84
	Stickstofffreie K. / Holzfaser / Fettsubstanz	75,93	80,75	82,00	87,11

		II.	III.	IV.	V.
Blätter.	Wasser	74,73	73,62	61,87	10,86
	Trockensubstanz	25,27	26,38	38,13	89,14
	Asche	11,11	10,14	12,21	11,37
	Proteïnverbindung.	23,86	21,20	20,63	16,33
	Stickstofffreie K. / Holzfaser / Fettsubstanz	65,03	68,66	67,16	72,30

		IV.	V.
Samen.	Wasser	47,20	16,58
	Trockensubstanz	52,80	83,42
	Asche	4,29	4,42
	Proteïnsubstanz	15,00	17,40
	Stickstofffreie K. / Holzfaser / Fettsubstanz	80,71	78,18

Ganze Pflanze.

	I.	III.	IV.	V.
Wasser	79,80	73,47	63,77	35,17
Trockensubstanz	20,20	26,53	36,23	64,83
Asche	8,57	5,96	5,33	5,40
Proteïnverbindung.	22,72	17,66	17,59	15,38
Stickstofffreie K. Holzfaser Fettsubstanz	68,71	76,38	77,08	79,22

Wie in der ganzen Pflanze, so vermindert sich auch in den einzelnen Theilen derselben die relative Menge des Vegetationswassers vom Beginn der Vegetation bis zur Reife, jedoch nicht in allen Organen auf die gleiche Weise. Bei Betrachtung der vorstehenden analytischen Ergebnisse stellt es sich heraus, dass der Halm zu allen Zeiten am wasserreichsten ist, selbst zur Zeit der Reife enthält er noch die Hälfte seines Gewichts an Wasser, nicht so bei den Blättern, nicht so bei den Samen. Die Die Blätter, schon in der zweiten Periode weniger wasserreich als die Stengel zu gleicher Zeit, verlieren in der vierten Periode in höherem Grade an Wasser als diese, und erreichen zur Zeit der Ernte die niedrigste Zahl für das Vegetationswasser, gegenüber allen andern Pflanzentheilen. Diese Erscheinung wird bedingt durch ihre Gestalt und ihre Structurverhältnisse. Vermöge der ersteren bieten sie der Atmosphäre eine grössere Oberfläche dar, als die Halme, sodann aber sind sie mit Stomaten versehen, welche mit sämmtlichen Intercellulargängen im Blatt in Verbindung stehen, so dass also eine freie Communiacation der inneren Gänge im Zellgewebe mit der Atmosphäre stattfindet. Es wird also durch die Blätter eine bei Weitem grössere Menge Wasser verdunstet als durch die Stengel, und da in den früheren Perioden das verdunstete Wasser durch den aufsteigenden Strom des Pflanzensaftes immer wieder ersetzt wird, was in der fünften nicht mehr der Fall ist, so erklärt sich erstens der niedrige Gehalt des Vegetationswassers zur Zeit der Reife, und zweitens der hohe Aschengehalt in den Blättern zu allen Zeiten. Durch den Pflanzensaft werden fortwährend unorganische Bestandtheile zugeführt, die sich in dem

Grade in den Blättern ablagern als der Pflanzensaft concentrirter wird. Namentlich würde sich hierdurch die bedeutende Zunahme an SiO_3 in den Blättern nach der Blüthe erklären lassen.

Betreffend den Stickstoffgehalt der einzelnen Pflanzenorgane, so zeigt sich mit Ausnahme der Samen bei ihnen dieselbe Erscheinung, die wir schon bei der ganzen Pflanze beobachteten. Die procentische Menge desselben, also die der Proteïnverbindungen, nimmt mit der Dauer der Vegetation ab.

In den Halmen: 100 ; 77,3 : 69,2 : 41,8
In den Blättern: 100 : 88,8 : 86,4 : 68,4

es zeigt sich jedoch eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Halm und Blatt, wie im Stickstoffgehalt selbst, derselbe ist in den Blättern höher als in den Halmen, so auch in der Abnahme desselben. Vorstehende Zahlen lehren, dass in den Blättern der N weit langsamer und auch in geringerem Grade sich erniedrigt, wie in den Blättern. Der Stickstoffgehalt der Halme verhält sich zu dem der Blätter und Halme in den 4 Perioden:

	Halme.		Blätter.		Samen.
I.	1	:	1,27	:	—
III.	1	:	1,46	:	—
IV.	1	:	1,59	:	1,15
V.	1	:	2,08	:	2,21

Anders gestaltet sich diess bei den Samen, bei ihnen findet das umgekehrte Verhältniss statt, es erhöht sich der Stickstoffgehalt im Verlaufe der Vegetation, und zur Zeit der Reife sind dieselben die stickstoffreichsten Theile der Pflanze, während in den drei vorhergehenden Perioden die Blätter weit mehr Proteïnverbindungen enthalten als die Samen selbst zur Zeit der Reife. Da nun nach der dritten Periode ein Wachsthum der Blätter nicht mehr zu beobachten ist, sie vielmehr von der Spitze an nach der Blattbasis fortschreitend allmählich abzusterben beginnen, so lässt sich wohl schliessen, dass allmählich die in ihnen angehäuften Nahrungsstoffe, so weit sie löslich sind, verwendet werden, um zur Bildung und Ausbildung der Samen beizutragen. Da in unseren Untersuchungen die Samen, sowohl zu allen übrigen Bestimmungen wie zu der des Stick-

stoffgehalts, ungeschält und mit den Aehrendeckblättern verwendet wurden, so stellt sich derselbe hoch heraus. In einer von Norton untersuchten Haferart enthielten:

Die Schalen	0,30	p.C.	N
Ungeschältes Korn	2,18	„	N
Geschältes Korn	2,82	„	N

Derselbe untersuchte 9 verschiedene Haferarten, aus welchen Untersuchungen recht deutlich hervorgeht, wie gross die Schwankungen in dem Stickstoffgehalt sein können, je nach der Varietät der Pflanze, den Boden- und klimatischen Verhältnissen.

	Hopetourhafer.			Kartoffelhafer.		Hafer v. Barnbarroch. Wigtonshire.			Hafer v. New-York.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
N	2,19	2,35	2,28	2,76	2,82	2,89	3,51	2,49	3,00

Nicht der gleichen Regelmässigkeit, wie bei dem Stickstoffgehalt, begegnen wir bei den Aschenmengen der einzelnen Pflanzentheile, doch geht aus diesen Bestimmungen mit Gewissheit hervor, dass zu allen Zeiten der Aschengehalt in den Blättern den in Stengeln und Samen bedeutend übertrifft. Der Grund dieser Erscheinung wurde schon oben angedeutet, er liegt in der grösseren relativen Zufuhr von Pflanzensaft. Die Samen enthalten die geringsten Mengen an Aschenbestandtheilen. Als Mittel für die Aschenmenge ergiebt sich für die Pflanzenorgane folgender Aschengehalt:

Samen	4,35
Halme	5,04
Blätter	11,20

Die Bestimmungen der Holzfasser und des Pflanzenfettes, sowie die indirecte der stickstofffreien Substanzen sind nicht ausgeführt worden, auch ist die Untersuchung über die Vertheilung der Pflanzentheile unterblieben, jedoch möchten die erhaltenen Resultate die Folgerung zulassen, dass nach der Blüthe, und namentlich in der fünften Periode, die Ernährung der Pflanze durch den Stengel erfolgt, dass die Blätter früher als dieser aufhören, ihre Functionen als Ernährungsorgane und Athmungswerkzeuge der Pflanzen zu verrichten, und dass die in Stengel und Blatt aufgesammelten Nahrungsstoffe nach der Blüthe

unter Vermittlung des Pflanzensaftes, dessen Circulation durch den Stengel nach den Fruchtorganen erfolgt, ihren Weg nach diesen nehmen, und diess gilt vornehmlich von den löslichen Proteïnverbindungen und den zur Ausbildung der Samen nothwendigen löslichen unorganischen Stoffen.

II. Die Aschenbestandtheile der Haferpflanze.

Die Aschen wurden nach der von Professor Erdmann beschriebenen Methode in einem besondern Muffelofen in Chamottkästchen bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt.

Die Aschenanalyse war folgende:

C, SiO_3, Sand. Die Asche wurde mit HCl zur Trockne verdampft, der in HCl unlösliche Rückstand: C, SiO_3, Sand, auf gewogenem Filter gesammelt und ihr gemeinschaftliches Gewicht bestimmt. Durch Verbrennen im Platintiegel nach Abzug der Filterasche, der C bestimmt. SiO_3 und Sand wurden durch Abdampfen mit Kalilauge in der Silberschale getrennt. Durch blosses Kochen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron war es nicht möglich, die SiO_3 vollständig aufzulösen.

Fe_2O_3. Das salzsaure Filtrat von C, SiO_3 und Sand mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und mit Essigsäure übersättigt. Der enstandene Niederschlag löste sich zum allergrössten Theile, der unlösliche Rückstand als $2Fe_2O_3 + 3PO_5$ bestimmt.

CaO. Aus der essigsauren Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt.

MgO und PO_5. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk in zwei Theile getheilt, in dem einen die MgO, in dem andern die PO_5 bestimmt.

Alkalien wurden in dem Theile der Flüssigkeit bestimmt, der zur Bestimmung der MgO gedient hatte.

Trennung von KCl und NaCl durch $PtCl_2$.

Cl und SO_3 wurden in besonderen Portionen der Asche bestimmt;

CO_2 in besonderen Partien mittelst des Geisler'schen Apparates.

a) Asche der ganzen Pflanze.

I. Periode.

Asche							p.C.
1,903.	C	0,056	=	C	0,056	=	2,94
	SiO_3	0,557	=	SiO_3	0,557	=	29,26
	Sand	0,322	=	Sand	0,322	=	16,92
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,044	=	Fe_2O_3	0,019	=	0,99
	CaO, CO_2	0,155	=	CaO	0,0868	=	4,56
	$2MgO, PO_5$	0,228	=	MgO	0,0821	=	4,31
	$KCl, PtCl_2$	2,306	=	KO	0,4447	=	23,36
	NaCl	0,0999	=	NaO	0,0530	=	2,78
	AgCl	0,210	=	NaCl	0,0857	=	4,50
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,044	=	PO_5	0,025	} =	6,42
	$2MgO, PO_5$	0,152	=	PO_5	0,0972		
1,395.	BaO, SO_3	0,182	=	SO_3	0,0627	=	4,49
							100,53

II. Periode.

Asche							p.C.
1,508.	C	0,224	=	C	0,224	=	14,85
	SiO_3	0,435	=	SiO_3	0,435	=	28,84
	Sand	0,011	=	Sand	0,011	=	0,72
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,003	=	Fe_2O_3	0,0012	=	0,07
	CaO, CO_2	0,116	=	CaO	0,0649	=	4,30
	$2MgO, PO_5$	0,154	=	MgO	0,0555	=	3,68
	$KCl, PtCl_2$	1,806	=	KO	0,3483	=	23,09
	NaCl	0,1565	=	NaO	0,0813	=	5,39
	AgCl	0,215	=	NaCl	0,0878	=	5,82
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,003	=	PO_5	0,0018	} =	5,88
	$2MgO, PO_5$	0,136	=	PO_5	0,0869		
1,000.	BaO, SO_3	0,050	=	SO_3	0,0172	=	1,72
1,508.	CO_2	0,087	=	CO_2	0,087	=	5,76
							100,12

III. Periode.

Asche							p.C.
1,599.	C	0,063	=	C	0,063	=	3,94
	SiO_3	0,593	=	SiO_3	0,593	=	37,08
	Sand	0,033	=	Sand	0,033	=	2,06
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,014	=	Fe_2O_3	0,006	=	0,37
	CaO, CO_2	0,171	=	CaO	0,0957	=	5,98
	$2MgO, PO_5$	0,216	=	MgO	0,0778	=	4,86
	$KCl, PtCl_2$	1,968	=	KO	0,3795	=	23,73
	NaCl	0,1795	=	NaO	0,0952	=	5,95
	AgCl	0,1552	=	NaCl	0,0633	=	3,95
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,014	=	PO_5	0,008	} =	8,49
	$2MgO, PO_5$	0,200	=	PO_5	0,1279		
1,092.	BaO, SO_3	0,106	=	SO_3	0,0365	=	2,28
	CO_2 und Verlust						1,31
							100,00

IV. Periode.

Asche							p.C.
1,578.	C	0,077	=	C	0,077	=	4,88
	SiO_3	0,673	=	SiO_3	0,673	=	42,64
	Sand	0,039	=	Sand	0,039	=	2,47
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,011	=	Fe_2O_3	0,0047	=	0,29
	CaO, CO_2	0,137	=	CaO	0,0767	=	4,86
	$2MgO, PO_5$	0,204	=	MgO	0,0735	=	4,65
	$KCl, PtCl_2$	1,984	=	KO	0,3826	=	24,24
	NaCl	0,0442	=	NaO	0,0234	=	1,48
	AgCl	0,176	=	NaCl	0,0718	=	4,55
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,011	=	PO_5	0,0063	} =	8,99
	$2MgO, PO_5$	0,212	=	PO_5	0,1356		
1,019.	BaO, SO_3	0,086	=	SO_3	0,0296	=	1,87
							100,92

V. Periode.

Asche							p.C.
1,857.	C	0,176	=	C	0,176	=	9,48
	SiO_3	0,810	=	SiO_3	0,810	=	43,61
	Sand	0,043	=	Sand	0,043	=	2,31
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,015	=	Fe_2O_3	0,0064	=	0,34
	CaO, CO_2	0,160	=	CaO	0,0896	=	4,82
	$2MgO, PO_5$	0,230	=	MgO	0,0829	=	4,46
	$KCl, PtCl_2$	1,636	=	KO	0,3155	=	16,98
	NaCl	0,1102	=	NaO	0,0584	=	3,14
	AgCl	0,1325	=	NaCl	0,0541	=	2,91
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,015	=	PO_5	0,0086	} =	8,99
	$2MgO, PO_5$	0,248	=	PO_5	0,1585		
1,457.	BaO, SO_3	0,146	=	SO_3	0,0503	=	3,45
							100,49

Nach Abzug des C, des Sandes und bei II. und III. der CO_2 enthalten die Aschen der ganzen Pflanze in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_3	36,28	36,61	40,00	45,57	49,17
Fe_2O_3	1,22	0,08	0,39	0,31	0,39
CaO	5,66	5,46	6,46	5,19	5,43
MgO	5,34	4,68	5,25	4,98	5,02
KO	28,96	29,30	25,60	25,90	19,14
NaO	3,44	6,84	6,41	1,59	3,54
NaCl	5,58	7,39	4,26	4,86	3,29
PO_5	7,95	7,46	9,17	9,61	10,13
SO_3	5,57	2,18	2,46	1,99	3,89

Auf einem Hectare erntete man Kilogrammen:

	I.	III.	IV.	V.
SiO_3	46,92	104,31	108,48	147,61
Fe_2O_3	1,58	1,02	0,73	1,17
CaO	7,32	16,82	12,35	16,30
MgO	6,91	13,69	11,85	15,07
KO	37,45	66,76	61,66	57,46
NaO	4,45	16,72	3,78	10,63
NaCl	7,21	11,11	11,57	9,87
PO_5	10,28	23,92	22,87	30,41
SO_3	7,20	6,42	4,73	11,68

	I.	III.	IV.	V.
β. SiO_3	36,97	96,77	122,07	169,28
Fe_2O_3	1,24	1,04	0,83	1,34
CaO	5,77	15,62	13,90	18,69
MgO	5,44	12,70	13,34	17,29
KO	29,52	61,93	69,38	65,91
NaO	3,51	15,50	4,26	12,19
NaCl	5,69	10,30	13,02	11,33
PO_5	8,10	22,18	25,74	34,88
SO_3	5,67	5,95	5,33	13,39

Wie die procentische Zusammensetzung der organischen Substanz der Haferpflanze in den verschiedenen Lebensabschnitten eine andere wird, woraus wir, mit Rücksicht auf die absoluten Mengen der assimilirten Stoffe, den Schluss gezogen haben, dass zur Ausbildung der Pflanze in verschiedenen Perioden verschiedene Quantitäten derselben Nahrungsstoffe erforderlich sind, so ändert sich auch im Verlaufe der Vegetation, wie die relative Menge der Aschenbestandtheile überhaupt, so auch die Zusammensetzung der Asche bedeutend, d. h. die Haferpflanze assimilirt, je nach der Entwicklungsphase, in der sie sich befindet, die gerade in dieser erforderlichen unorganischen Substanzen, denn würden zu allen Zeiten alle in der Asche sich vorfindenden unorganischen Stoffe in gleichem Maasse, den Quantitäten nach, assimilirt, so müsste auch das relative Verhältniss dasselbe bleiben, auch bei noch so weit hinausgehender Steigerung der absoluten Menge der Aschenbestandtheile. Analysen über die Zusammensetzung der Pflanzenaschen, namentlich in verschiedenen Entwickelungsstadien desselben Gewächses, liegen in noch lange nicht hinreichender Zahl vor, um die wesentlichen Aschen-

bestandtheile von den mehr unwesentlichen trennen zu können, wenn unter den ersteren diejenigen verstanden werden, ohne deren Mitwirkung die Ausbildung der Pflanze überhaupt, oder gewisser Theile derselben, unmöglich wird, und unter den letzteren diejenigen, die sich in den Culturpflanzen in geringen und sehr schwankenden Mengenverhältnissen vorfinden — es können über die mehr oder minder grosse Wichtigkeit gewisser unorganischer Körper für die verschiedenen Pflanzen nur synthetische verbunden mit analytischen Versuchen entscheiden — allein nach allen bisherigen Erfahrungen giebt es für jede Gattung der Culturpflanzen ganz bestimmte unorganische Körper, deren sie zu ihrem Gedeihen vorzüglich bedarf, und die sich dann auch in der Asche in besonders reichlicher Menge vorfinden. Von diesen wird man sagen dürfen, dass sie wesentliche Bestandtheile sind. Allein, dass auch geringe Mengen gewisser in der Asche sich vorfindender Körper eine Bedeutung für das Pflanzenleben haben, wird man ebenfalls anzunehmen genöthigt sein; so z. B finden sich gewisse Fucusarten nur in einem Medium vor, welches Jod enthält, und dennoch sind nach den Untersuchungen von Goedechens in der Asche von *Fucus vesiculosus* nur 0,37 p.C., von *Fucus digitatus* 3,64 p.C., von *Fucus nodosus* 0,54 p.C., von *Fucus serratus* 1,33 p.C. NaId enthalten. Vielleicht verhält es sich ganz ähnlich mit dem Eisenoxydgehalt der Gramineen. In dieser Pflanzenfamilie findet sich dasselbe meist nur unter 1 p.C., aber immer vor, in ebenfalls sehr schwankenden Verhältnissen sind Cl und SO_3 zugegen. — Ob nun die Pflanze ein Wahlvermögen besitzt oder nicht, oder ob nach den Gesetzen der Endosmose alle in Wasser gelösten Substanzen in die Pflanze ohne besondere Entscheidung derselben eindringen, so ist doch nicht zu leugnen, dass zu gewissen Perioden des Pflanzenlebens bestimmte Bodenbestandtheile aufgenommen werden, deren fernere Aufnahme in der späteren nicht weiter erfolgt.

In der Asche des Hafers sind es vornehmlich SiO_3, PO_5 und Alkalien, welche bei Weitem die grösste Menge derselben ausmachen, während Kalk, Magnesia, Eisenoxyd,

Chlor und Schwefelsäure diesen Bestandtheilen gegenüber sich nur in der Minderheit befinden. Chlor und Schwefelsäure sind überhaupt in dem hier speciell beobachteten Falle in so schwankenden Mengenverhältnissen zugegen, dass es unmöglich ist, dieselben mit in den Bereich der Betrachtung zu ziehen.

Was zunächst die SiO_3 betrifft, so steigt sowohl die relative wie die absolute Menge derselben im Verlaufe der Vegetation beständig an, besonders auffallend aber ist ihre Vermehrung nach der Zeit der Blüthe von der beginnenden bis zur völligen Reife. Den Gehalt der reifen Pflanze = 100 gesetzt, verhält sich die Zunahme der vier beobachteten Perioden wie

21,8 : 57,1 : 72,1 : 100.

Die absolute Zunahme verhält sich wie

1 : 2,61 : 3,30 : 4,57.

Die tägliche Zunahme auf einem Hectare beträgt:

I. 0,63 Kilogrm.
II. 3,14 „
III. 1,58 „
IV. 3,63 „

In der fünften Periode wird demnach täglich die grösste Menge an SiO_3 assimilirt, die absolute Zunahme vor der Blüthe bis zur Reife beträgt 42,9 p.C. und diess geschieht in 29 Tagen, dem Zeitraume, welchen die beiden letzten Perioden umfassen, während in den vorhergehenden 77 Vegetationstagen, in welche allerdings der Keimungsprocess fällt, nur 47 p.C. aufgenommen wurden. Die SiO_3 ist meist frei abgelagert in den Pflanzenorganen, diess geht schon aus der procentischen Zusammensetzung der Aschen hervor, und scheint bei den Cerealien, in deren äusserer Bekleidung sie sich hauptsächlich vorfindet, ihren Zweck zu erfüllen, indem sie den Halmen die nöthige Festigkeit ertheilt. Nach der Blüthe nimmt die assimilirte SiO_3 hauptsächlich ihren Weg nach den Blättern, in deren Asche sie sich nach der dritten Periode enorm vermehrt.

Wie die SiO_3, so vermehrt sich auch die relative und absolute Menge der PO_5 beständig. Ganz besonders tritt diess in der fünften Periode hervor, wo sie zur Ausbildung

der Samen in die Pflanze aufgenommen wird. Die absolute Zunahme verhält sich

1 : 2,73 : 3,17 : 4,30

und in p.C. der zur Zeit der Reife vorhandenen

23,2 63,5 73,8 100.

Die tägliche Zunahme in den Perioden beträgt auf einem Hectare:

I.	0,14	Kilogrm.
III.	0,21	„
IV.	0,22	„
V.	0,70	„

Ganz anders verhält es sich mit den Alkalien, deren relative Menge von der zweiten Periode an, in der die Blüthenrispe aus dem Hüllblatt tritt, ihren Höhepunkt erreicht. Die Menge des Natron tritt gegen die des Kali zurück, allein sie ist in allen Fällen mehr als ausreichend, um das vorhandene Cl zu binden. Addiren wir das als NaCl berechnete Na als NaO zu der vorhandenen Menge desselben, so enthalten die Aschen der ganzen Pflanze in den fünf Perioden:

	KO.	NaO.	KO+NaO.
I.	28,96	6,40	35,36
II.	29,30	10,76	40,06
III.	25,60	8,67	34,27
IV.	25,90	4,16	30,06
V.	19,40	5,28	24,42

Die relativen Mengen der Alkalien nehmen demnach nach der II. Periode continuirlich ab, nicht so die absoluten Mengen. Man erntete auf einem Hectare

	KO.	NaO.	KO+NaO.	
I.	29,52	6,52	36,04	Kilogrm.
III.	61,93	20,96	82,89	„
IV.	69,38	11,17	80,55	„
V.	65,91	18,20	84,11	„

Den Gehalt der reifen Pflanze = 100 gesetzt, erntete man:

I.	42,8	p.C.
III.	98,5	„
IV.	95,7	„
V.	100,0	„

Es zeigt sich hieraus deutlich, dass die Aufnahme der Alkalien in den ersten Perioden stattfindet, während in den späteren eine Assimilation nicht mehr stattfindet. Die *vorhandene* Menge der Alkalien vertheilt sich von da an in der weiter gebildeten Pflanzenmasse, sie nimmt nicht zu, wenigstens können wir die in der fünften Periode sich herausstellende etwas höhere Zahl als Zunahme eben so wenig betrachten, wie die in der vierten Periode sich ergebende etwas niedrigere als Abnahme angesehen werden kann, und diese Thatsache zeigt, dass die Pflanze ein Vermögen besitzt, diejenigen unorganischen Körper, deren sie nicht weiter bedarf, auch nicht mehr zu assimiliren, denn Kali und Alkalien überhaupt waren noch in hinreichender Menge vorhanden, diess ergiebt sich aus der Untersuchung des Bodens, deren allgemeines Resultat oben mitgetheilt wurde. In die wässrige Lösung gingen an Alkalien über 0,0402 p.C. Nimmt man nun an, dass die sechs Zoll tiefe Ackerkrume eines Morgen 1000000 Pfund wiege, so sind darin enthalten 402 Pfund Alkalien. Die Ackerkrume eines Hectare enthält demnach über 700 Kilogrm. in Wasser löslicher Alkalien, während durch die ganze Ernte nur 84,11 Kilogrm. Alkalien hinweggeführt wurden. Man wird also genöthigt sein, anzunehmen, dass die ausserhalb der Wurzeln befindliche Lösung noch Alkalien in reichlicher Menge enthielt, dass sie aber dennoch in die Pflanze nicht übergingen oder wieder ausgeschieden wurden.

Kalk und Magnesia bleiben mit geringen Schwankungen ziemlich auf derselben procentischen Höhe. Werden die Mengen beider addirt, so sind in den Haferaschen enthalten:

I.	11,00	p.C.
III.	11,14	„
IV.	11,71	„
V.	10,45	„

Die absolute Menge muss demnach steigen. Man erntete auf einem Hectare:

I.	11,21	Kilogrm.
III.	28,32	„
IV.	27,24	„
V.	35,98	„

Beiden Bestandtheilen muss eine nicht geringe Bedeutung für das Pflanzenleben zugeschrieben werden, da sie immer, die Magnesia als Bestandtheil der Samenaschen oft in beträchtlichen Quantitäten, vorgefunden werden. Auch bei der vorliegenden Untersuchung der Haferpflanze stellten sich die Samenaschen als am reichsten an Magnesia heraus.

b) Die Aschen der einzelnen Pflanzentheile.

II. Periode. Halme.

Asche							p.C.
1,000.	C	0,112	=	C	0,112	=	11,20
	SiO_3	0,263	=	SiO_3	0,263	=	26,30
	Sand	0,038	=	Sand	0,038	=	3,80
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,007	=	Fe_2O_3	0,003	=	0,30
	CaO, CO_2	0,0605	=	CaO	0,0338	=	3,38
	$2MgO, PO_5$	0,098	=	MgO	0,0353	=	3,53
	KCl, PtCl	1,3960	=	KO	0,2692	=	26,92
	NaCl	0,1402	=	NaO	0,0744	=	7,44
	AgCl	0,1260	=	NaCl	0,0514	=	5,14
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,007	=	PO_5	0,0040	=	9,48
	$2MgO, PO_5$	0,1420	=	PO_5	0,0908		
	BaO, SO_3	0,088	=	SO_3	0,0303	=	3,03
							100,52

III. Periode. Halme.

Asche							p.C.
2,379.	C	0,1375	=	C	0,1375	=	5,77
	SiO_3	0,7395	=	SiO_3	0,7395	=	31,08
	Sand	0,0390	=	Sand	0,0390	=	1,63
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,025	=	Fe_2O_3	0,0107	=	0,45
	CaO, CO_2	0,174	=	CaO	0,0974	=	4,09
	$2MgO, PO_5$	0,3000	=	MgO	0,1081	=	4,54
	$KCl, PtCl_2$	3,282	=	KO	0,6330	=	26,60
	NaCl	0,2538	=	NaO	0,1346	=	5,65
	AgCl	0,3099	=	NaCl	0,1262	=	5,30
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,025	=	PO_5	0,0143	=	10,06
	$2MgO, PO_5$	0,352	=	PO_5	0,2251		
1,205.	BaO, SO_3	0,128	=	SO_3	0,0441	=	1,85
	CO_2 und Verlust						2,98
							100,00

IV. Periode. Halme.

Asche							p C.
1,081.	C	0,087	=	C	0,087	=	8,04
	SiO_3	0,296	=	SiO_3	0,296	=	27,38
	Sand	0,011	=	Sand	0,011	=	1,01
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,0045	=	Fe_2O_3	0,0019	=	0,17
	CaO, CO_2	0,068	=	CaO	0,038	=	3,51
	$2MgO, PO_5$	0,124	=	MgO	0,0446	=	4,12
	$KCl, PtCl_2$	1,824	=	KO	0,3513	=	32,49
	NaCl	0,0450	=	NaO	0,0238	=	2,20
	AgCl	0,2297	=	NaCl	0,0938	=	8,67
	$2FeO_3, 3PO_5$	0,0045	=	PO_5	0,0026	} =	5,55
	$2MgO, PO_5$	0,090	=	PO_5	0,0575		
0,414.	BaO, SO_3	0,046	=	SO_3	0,0158	=	3,81
	CO_2 und Verlust						3,05
							100,00

V. Periode. Halme.

Asche							p.C.
2,19.	C	0,123	=	C	0,123	=	5,61
	SiO_3	0,681	=	SiO_3	0,681	=	31,09
	Sand	0,016	=	Sand	0,016	=	0,73
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,012	=	Fe_2O_3	0,0052	=	0,23
	CaO, CO_2	0,179	=	CaO	0,1002	=	4,57
	$2MgO, PO_5$	0,226	=	MgO	0,0814	=	3,71
	$KCl, PtCl_2$	3,358	=	KO	0,6476	=	29,57
	NaCl	0,1880	=	NaO	0,0997	=	4,55
	AgCl	0,3265	=	NaCl	0,1333	=	6,08
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,012	=	PO_5	0,0062	} =	3,38
	$2MgO, PO_5$	0,106	=	PO_5	0,0678		
1,529.	BaO, SO_3	0,204	=	SO_3	0,0703	=	4,59
1,529.	CO_2	0,089	=	CO_2	0,089	=	5,82
							99,93

II. Periode. Blätter.

Asche							p.C.
1,208.	C	0,060	=	C	0,060	=	4,96
	SiO_3	0,526	=	SiO_3	0,526	=	43,54
	Sand	0,013	=	Sand	0,013	=	1,07
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,011	=	Fe_2O_3	0,0047	=	0,38
	CaO, CO_2	0,168	=	CaO	0,0940	=	7,78
	$2MgO, PO_5$	0,148	=	MgO	0,0533	=	4,41
	$KCl, PtCl_2$	1,224	=	KO	0,2360	=	19,53
	NaCl	0,1457	=	NaO	0,0932	=	7,71
	AgCl	0,055	=	NaCl	0,0224	=	1,85
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,011	=	PO_5	0,0063	} =	4,75
	$2MgO, PO_5$	0,080	=	PO_5	0,0511		
1,000.	BaO, SO_3	0,1129	=	SO_3	0,0389	=	3,89
							99,87

Asche	III. Periode.			Blätter.			p.C.
1,3595.	C	0,077	=	C	0,077	=	5,73
	SiO_3	0,570	=	SiO_3	0,570	=	41,92
	Sand	0,045	=	Sand	0,045	=	3,31
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,013	=	Fe_2O_3	0,006	=	0,44
	CaO, CO_2	0,196	=	CaO	0,1097	=	8,06
	$2MgO, PO_5$	0,176	=	MgO	0,0634	=	4,66
	$KCl, PtCl_2$	1,054	=	KO	0,2032	=	14,94
	NaCl	0,1463	=	NaO	0,0776	=	5,70
	AgCl	0,0593	=	NaCl	0,0242	=	1,78
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,013	=	PO_5	0,007	=	4,56
	$2MgO, PO_5$	0,086	=	PO_5	0,0550		
1,053.	BaO, SO_3	0,090	=	SO_3	0,0310	=	2,94
0,383.	CO_2	0,024	=	CO_2	0,024	=	6,26
							100,30

Asche	IV. Periode.			Blätter.			p.C.
1,486.	C	0,069	=	C	0,069	=	4,64
	SiO_3	0,911	=	SiO_3	0,911	=	61,30
	Sand	0,041	=	Sand	0,041	=	2,75
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,010	=	Fe_2O_3	0,0042	=	0,28
	CaO, CO_2	0,211	=	CaO	0,1181	=	7,94
	$2MgO, PO_5$	0,178	=	MgO	0,0641	=	4,38
	KCl, PtCl	0,922	=	KO	0,1368	=	9,20
	NaCl	0,0623	=	NaO	0,0330	=	2,21
	AgCl	0,0444	=	NaCl	0,0181	=	1,21
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,010	=	PO_5	0,0058	=	2,88
	$2MgO, PO_5$	0,058	=	PO_5	0,0371		
1,001.	BaO, SO_3	0,080	=	SO_3	0,0275	=	1,85
	CO_2 und Verlust						1,36
							100,00

Asche	V. Periode.			Blätter.			p.C.
1,142.	C	0,043	=	C	0,043	=	3,77
	SiO_3	0,722	=	SiO_3	0,722	=	63,22
	Sand	0,046	=	Sand	0,046	=	4,02
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,010	=	Fe_2O_3	0,0042	=	0,36
	CaO, CO_2	0,180	=	CaO	0,1008	=	8,82
	$2MgO, PO_5$	0,134	=	MgO	0,0482	=	4,22
	$KCl, PtCl_2$	0,416	=	KO	0,0802	=	7,02
	NaCl	0,0396	=	NaO	0,0244	=	2,13
	AgCl	0,0208	=	NaCl	0,0084	=	0,73
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,010	=	PO_5	0,0058	=	2,07
	$2MgO, PO_5$	0,028	=	PO_5	0,0179		
0,768.	BaO, SO_3	0,054	=	SO_3	0,0186	=	2,42
	CO_2 und Verlust						1,22
							100,00

Asche	IV. Periode.			Samen.			p.C.
1,573.	C	0,268	=	C	0,268	=	17,93
	SiO_3	0,705	=	SiO_3	0,705	=	44,81
	Sand	0,018	=	Sand	0,018	=	1,14
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,005	=	Fe_2O_3	0,0022	=	0,14
	CaO, CO_2	0,099	=	CaO	0,0554	=	3,52
	$2MgO, PO_5$	0,194	=	MgO	0,0699	=	4,44
	$KCl, PtCl_2$	1,064	=	KO	0,2052	=	13,04
	NaCl	0,0065	=	NaO	0,0034	=	0,21
	AgCl	0,0306	=	NaCl	0,0125	=	0,79
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,005	=	PO_5	0,0028	=	13,84
	$2MgO, PO_5$	0,336	=	PO_5	0,2149		
1,134.	BaO, SO_3	0,042	=	SO_3	0,0144	=	1,27
							100,23

Asche	V. Periode.			Samen.			p.C.
1,577.	C	0,194	=	C	0,194	=	12,30
	SiO_3	0,705	=	SiO_3	0,705	=	44,70
	Sand	0,012	=	Sand	0,012	=	0,76
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,013	=	Fe_2O_3	0,0056	=	0,35
	CaO, CO_2	0,099	=	CaO	0,0554	=	3,51
	$2MgO, PO_5$	0,256	=	MgO	0,0922	=	5,84
	$KCl, PtCl_2$	1,026	=	KO	0,1569	=	9,94
	NaCl	0,0429	=	NaO	0,0227	=	1,43
	AgCl	0,0239	=	NaCl	0,0097	=	0,61
	$2Fe_2O_3, 3PO_5$	0,013	=	PO_5	0,0074	=	17,66
	$2MgO, PO_5$	0,424	=	PO_5	0,2711		
1,320.	BaO, SO_3	0,080	=	SO_3	0,0275	=	2,08
	CO_2 und Verlust						0,82
							100,00

Nach Abzug der Kohle, des Sandes und der Kohlensäure haben die Aschen folgende Zusammensetzung:

	Halme.				Blätter.				Samen.	
	II.	III.	IV.	V.	II.	III.	IV.	V.	IV.	V.
SiO_3	30,76	34,68	31,15	35,41	46,40	49,32	67,18	69,49	54,60	51,91
Fe_2O_3	0,35	0,50	0,19	0,26	0,40	0,52	0,30	0,39	0,18	0,40
CaO	3,96	4,57	3,99	5,20	8,29	9,49	8,70	9,69	4,29	4,08
MgO	4,12	5,07	4,69	4,23	4,69	5,48	4,80	4,63	5,41	6,79
KO	31,48	29,68	36,97	33,70	20,82	17,58	10,09	7,71	15,89	11,54
NaO	8,69	6,30	2,50	5,19	8,21	6,70	2,42	2,34	0,25	1,67
NaCl	6,01	5,91	9,87	6,92	1,97	2,09	1,32	0,80	0,97	0,69
PO_5	11,09	11,23	6,31	3,36	5,07	5,36	3,16	2,28	16,87	20,50
SO_3	3,54	2,06	4,33	5,23	4,15	3,46	2,03	2,67	1,54	2,42

Wenn aus der Untersuchung der Aschen der „ganzen Pflanze“ hervorging, dass sowohl die Kieselsäure wie die Phosphorsäure in relativer und absoluter Menge beständig

zunehmen, so stellt sich diess bei den Aschen der einzelnen Organe derselben entweder gerade im umgekehrten Verhältniss heraus, wie bei der Phosphorsäure in Halm und Blatt, oder doch nur theilweis, wie bei der Kieselsäure im Blatt. Letztere vermehrt sich also nur in den seitlichen Organen continuirlich, namentlich von der Blüthe bis zur Reife hin, während das nämliche sich weder im Halm noch in den Samen, also nicht in den Organen beobachten lässt. Wir werden schliessen dürfen, dass die grössere Menge der in den letzten Perioden von der Pflanze assimilirten Kieselsäure ihren Weg nach den Blättern nimmt und hier einen bestimmten Zweck erfüllt, der darin besteht, dass sie mittelbar die Blätter ihrer Functionen als Ernährungsorgane entbindet, indem sie im Verein mit der Bildung der Verdickungsschichten in den Zellen die Diffusion des Pflanzensaftes erschwert und allmählich aufhebt, so dass im Halm der aufsteigende Strom seine Richtung nach den Fruchtorganen einschlägt, die nun vor allen andern Pflanzentheilen der Zufuhr von Nahrungsmitteln bedürfen. Die unmittelbare Beobachtung der Pflanzen lehrt, dass die Blätter am ersten und zwar von der Spitze an nach der Blattbasis allmählich fortschreitend, vertrocknen, es findet also eine weitere Ausbildung derselben nicht statt, und ihr Ersterben steht in innigem Zusammenhange mit der Ausbildung der Samen. Die Zunahme der Kieselsäure in der Asche der Halme ist eine sehr unbeträchtliche, in den Samen stellt sich eine Zunahme der Kieselsäure nicht heraus.

Die Phosphorsäuremenge vermindert sich in Blättern und Halmen von der dritten Periode an, beträchtlicher in den letzteren als in den ersteren. Diess wird deutlich, wenn man nach Abzug der Kieselsäure die Menge der übrigen Körper auf 100 berechnet, denn dann ersieht man, dass die Abnahme der Phosphorsäure nicht im Verhältniss steht zu der Zunahme der Kieselsäure, viemehr beträchtlicher ist, und man kann daraus schliessen, dass die in löslicher Verbindung vorhandene Phosphorsäure den Früchten zugeführt wird, in deren Asche die Menge der Phos-

phorsäure ansteigt. Zur Zeit der Reife sind die Samenaschen am reichsten an Phosphorsäure.

Nach Abzug der Kieselsäure haben die Aschen auf 100 berechnet folgende Zusammensetzung:

	Halme.				Blätter.				Samen.	
	II.	III.	IV.	V.	II.	III.	IV.	V.	IV.	V.
Fe_2O_3	0,51	0,76	0,27	0,40	0,74	1,02	0,91	1,28	0,39	0,83
CaO	5,71	6,99	5,79	8,05	15,45	18,72	26,51	31,77	9,46	8,48
MgO	5,95	7,77	6,82	6,55	8,75	10,81	14,62	15,11	11,91	14,12
KO	45,46	45,44	53,69	52,18	38,85	34,69	30,75	25,29	35,00	23,99
NaO	12,55	9,65	3,64	8,04	15,32	13,22	7,38	7,68	0,56	3,47
NaCl	8,68	9,05	14,33	10,72	3,68	4,13	4,02	2,63	2,13	1,43
PO_5	16,02	17,19	9,17	5,97	9,46	10,58	9,62	7,48	37,16	42,65
SO_3	5,12	3,15	6,29	8,09	7,75	6,83	6,19	8,76	3,39	5,03

und wenn man das als Chlornatrium berechnete Na wiederum in NaO überführt, so enthalten die kieselsäurefreien Aschen folgende Mengen an Alkalien:

Halme	62,62	59,89	64,94	65,91
Blätter	56,12	50,10	40,26	34,36
Samen			36,69	28,21

woraus sich ergiebt, dass auch die Menge der Alkalien in den Blättern sich in höherem Grade vermindert, als sich diess durch die Kieselsäurezunahme erklären lässt; in den Samen tritt ebenfalls eine Verminderung der Alkalien ein, nicht so bei den Halmen, welche, wie aus obiger Zusammenstellung erhellt, in der fünften Periode eben so reich an Alkalien sind als in der zweiten, eher lässt sich eine Vermehrung beobachten, auf die indessen ein Gewicht nicht zu legen ist. Das Natron tritt zwar gegen das Kali in allen Fällen bedeutend zurück, doch ist es in jedem einzelnen Organ in reichlicherer Menge vorhanden, als dem Chlor entspricht, dessen Menge in allen Untersuchungen eine schwankende ist. Zu allen Zeiten ist die Asche der Halme am reichsten an Alkalien, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergiebt:

	Halme.	Blätter.	Samen.
II.	43,35	30,07	
III.	39,12	25,38	
IV.	44,70	13,21	16,65
V.	42,56	10,47	13,57

Ohne Zweifel steht mit dem Wasserreichthum der Halme der Gehalt an löslichen Verbindungen im Zusammenhang die durch den Halm den andern Organen zugeführt werden, zum Theil vielleicht aus diesen wiederum in den Halm zurückkehren, denn aus Blättern und Samen verschwinden Kali und Natron bis zur Reife, während die Menge derselben in den Halmen dieselbe bleibt.

Die procentische Zusammensetzung der einzelnen Aschen zeigt im Allgemeinen Kalk und Magnesia auf derselben Höhe, diess ist auch bei den Blättern der Fall, in denen sich die Kieselsäure so beträchtlich vermehrt. Die Menge des Kalkes und der Magnesia muss demnach zunehmen, wenn man nach Abzug der Kieselsäure die übrigen Bestandtheile auf 100 berechnet.

	Halme.				Blätter.				Samen.	
	II.	III.	IV.	V.	II.	III.	IV.	V.	IV.	V.
Kalk	5,71	6,99	5,79	8,05	15,45	18,72	26,51	31,77	9,46	8,48
Magnesia	5,95	7,77	6,82	6,55	8,75	10,81	14,62	15,11	11,91	14,12
	11,66	14,76	12,61	14,60	24,20	29,53	41,13	46,88	21,37	22,60

Die Asche der Blätter ist am reichsten an Kalk, die der Samen am reichsten an Magnesia. Bei diesen überwiegt auch die Menge der Magnesia die des Kalks, bei jenen die des Kalkes die Menge der Magnesia. Es scheint, wenn auch aus einer vereinzelten Beobachtung noch nichts Bestimmtes gefolgert werden kann, als könnte der Kalk durch Magnesia, diese durch Kalk nicht immer vertreten werden, sondern als hätte jeder Aschenbestandtheil eine mehr oder minder grosse Wichtigkeit für die Ausbildung der einzelnen Pflanzenorgane.

XLII.
Ueber die Einwirkung des Leuchtgases auf verschiedene Salzsolutionen, insbesondere auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

Von

Prof. **Rud. Böttger.**

(Aus dem Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1857—58.)

Bei meinen fortgesetzten, bereits im Jahre 1852 begonnenen Versuchen über das Verhalten des gewöhnlichen (aus Steinkohlen oder aus Harz oder aus einem Gemenge von Bogheadkohle und harzigem Holz bereiteten) Leuchtgases zu verschiedenen Salzsolutionen und Flüssigkeiten*), sah ich mich, behufs der Entfernung verschiedener die Leuchtkraft jenes Gases schwächender Beimischungen veranlasst, unter anderem auch das von Leblanc so ausserordentlich gerühmte Absorbens für Kohlenoxydgas, nämlich eine *ammoniakalische Kupferchlorürlösung*, in Anwendung zu bringen. Leblanc giebt an**), und Prof. Vogel jun. bestätigt***), dass wenn man einen Strom Kohlenoxydgas durch eine Auflösung von *Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure*, oder durch eine Auflösung von *Kupferchlorür in Aetzammoniakflüssigkeit* gehen lasse, das Gas *mit einer solchen Geschwindigkeit absorbirt werde*, *wie Kohlensäure durch kaustisches Kali*, und dass dadurch ein neues analytisches Mittel gefunden sei, das Kohlenoxydgas mit Leichtigkeit aus Gasgemengen abzuscheiden. Dieser Angabe vermag ich nicht unbedingt beizupflichten, denn wiewohl einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, meinen Erfahrungen zufolge, das Vermögen, Kohlenoxydgas zu absorbiren, nicht abge-

*) Man vergleiche den Jahresber. des physik. Vereins für das Rechnungsjahr 1852—53, u. Polyt. Notizbl. Jahrg. X, p. 45.

**) Dies. Journ. L, 239.

***) Dingler's polyt. Journ. CXXXVI, 237.

sprochen werden kann, so geschieht diese Absorption doch mit einer solchen Langsamkeit und Trägheit, dass beim ruhigen Stehen des Gases über genannter Flüssigkeit *Stunden* vergehen, ehe eine auffallende Einwirkung sich bemerlich macht. Ja, leitet man einen *ganz langsamen* Strom, durch Kalilösung seiner Kohlensäure völlig beraubten, Kohlenoxydgases (erhalten durch Erhitzen von krystallisirter Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure) durch *drei* hintereinander aufgestellte, mit besagter ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Liebig'sche Kugelröhren, so sieht man, bei noch so lange andauerndem Gasstrome, in der Kupfersalzlösung weder eine Trübung, noch einen Niederschlag entstehen, und das der letzten Kugelröhre entströmende Gas, bei Annäherung einer Flamme, mit der ihm eigenthümlichen schön blau gefärbten Flamme gerade so ruhig und anhaltend fortbrennen, als ob dasselbe gar kein Absorptionsmittel passirt habe. Da nun überdiess, wie wir sogleich sehen werden, eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung in einem noch weit höheren Grade von einem im Leuchtgase enthaltenen *Kohlenwasserstoffe* afficirt, respective zersetzt wird, so dürfte genannter Salzsolution, als vorzugsweisem Absorptionsmittel für *Kohlenoxydgas*, keineswegs die Bedeutung beizulegen sein, die ihr die Obengenannten vindiciren.

Es erscheint in der That auffallend, dass Herr Leblanc, der sich in Gemeinschaft mit Prof. Stas und Doyère des ammoniakalischen Kupferchlorürs als Absorbens für Kohlenoxydgas in einem *Beleuchtungsgase* bediente, Erscheinungen und Reactionen übersehen oder unbeachtet lassen konnte, die hierbei schon nach Verlauf von wenigen Minuten unfehlbar in einem besonders auffallenden Grade hervorzutreten pflegen. Ueberhaupt finde ich dieser merkwürdigen Erscheinungen, welche sich bei der Einwirkung von Leuchtgas auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung kund geben, und wovon hier sogleich ausführlicher die Rede sein wird, in der chemischen Literatur mit keiner Sylbe Erwähnung gethan.

Leitet man nämlich gewöhnliches Leuchtgas, ehe man es in die gegenwärtig fast allgemein in den Laboratorien

eingeführten Bunsen'schen Gaslämpchen einströmen lässt, durch eine, zu $\frac{2}{3}$ mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung*) gefüllte, circa 12—16 Cubikzoll Rauminhalt fassende Zwischenflasche, der Art, dass dasselbe in diese durch eine in dem durchbohrten Korke befestigte, einige Linien unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit ausmündende Glasröhre eintritt und durch eine zweite knieförmig gebogene, dicht unter dem Kork der Flasche sich endigende durch eine Kautschukröhre mit dem Gaslämpchen communicirende Glasröhre austritt, so sieht man schon nach Verlauf von wenigen Minuten die oberen Innenwände dieser Zwischenflasche sich mit einem fast *zinnoberrothen Anfluge* überziehen; nach und nach erfüllt sich auch die blaue Flüssigkeit mit einer Menge *zinnoberroth gefärbter Flocken*, die nach Verlauf von wenigen Stunden sich so bedeutend anhäufen, dass sie nicht selten das ganze untere Viertel der Flasche einnehmen. Durch Mitanwendung einer solchen Wasch- oder Zwischenflasche, die man mit den verschiedensten Salzsolutionen füllen kann, hat man sonach eine einfache Vorrichtung, mit welcher sich ohne besonderen Gasaufwand die mannigfaltigsten Absorptionsversuche mit brennbaren Gasen aller Art anstellen lassen, indem hierbei das Gaslämpchen gleichzeitig nebenbei zum Erhitzen und Abdampfen von Flüssigkeiten u. s. w. wie gewöhnlich benutzt werden kann.

Da weder bei anhaltendem Hindurchleiten von *Kohlenoxydgas*, wie eben erwähnt, noch auch beim Hindurchleiten von reinem *Wasserstoffgas*, desgleichen von *kohlensaurem Gas* durch die ammoniakalische Kupferchlorürlösung eine sichtbare Veränderung in dieser letzteren eintritt, so lag die Vermuthung nahe, es möchte, da, wie wir nachher sehen werden, allem Anscheine, nach jener rothe flockige Körper eine *Kupfer-Kohlenwasserstoff-Verbindung* ist, vielleicht das in dem gewöhnlichen Leuchtgase in nicht unbedeutender Menge enthaltene *Grubengas* (C_2H_4) oder das *Elaylgas* (C_4H_4) die Veranlassung zur Entstehung jenes flockigen zinnober-

*) Ein wenig beigemengtes Kupferchlorid-Ammoniak wirkt nicht störend ein.

rothen Körpers geben. Directe, mit den genannten Gasen angestellte Versuche ergaben aber ein ganz unzweideutiges negatives Resultat. Auch durch Schütteln von *Benzol* ($C_{12}H_6$) und von krystallisirtem *Naphthalin* ($C_{20}H_8$) mit der ammoniakalischen Kupfersolution vermochte ich nicht, den rothen Körper zum Vorschein zu bringen. Es blieb daher nur noch übrig, die ammoniakalische Kupferchlorürlösung auch mit den übrigen im Leuchtgase nicht selten in wechselnden Mengen vorkommenden höheren Kohlenwasserstoffen in Wechselwirkung treten zu lassen, namentlich mit *Propylen* (C_6H_6), *Butylen* (C_8H_8) und *Amylen* ($C_{10}H_{10}$). Das bei der trocknen Destillation von gleichen Gewichtstheilen wasserfreiem essigsauren Natron und Natronkalk auftretende Gasgemenge, worin bekanntlich alle die letztgenannten Kohlenhydrate enthalten sind, fand ich indess gleichfalls ohne alle Einwirkung auf Kupferchlorür-Ammoniak.

Was für ein Kohlenwasserstoff nun aber mit dem Kupfer verbunden jenen merkwürdigen Körper repräsentirt, das wird erst dann mit Bestimmtheit ausgesprochen werden können, wenn, was mir bis jetzt noch nicht hat gelingen wollen, Verfahrungsweisen zu seiner Entstehung werden ausfindig gemacht worden sein, die ihn von der zu einer quantitativen Analyse erforderlichen Reinheit zu erhalten geeignet sein werden. Versucht man nämlich, ihn (was ich noch am zweckmässigsten gefunden) auf einem Filter mit etwas Aetzammoniakflüssigkeit und hierauf mit Alkohol auszusüssen, so erkennt man schon an der sehr bald eintretenden Veränderung seiner Farbe, die namentlich bei seinem Trocknen von Zinnoberroth in Bräunlichviolett übergeht, seine grosse Unbeständigkeit. So viel geht aber schon jetzt aus den von mir angestellten qualitativ analytischen Versuchen hervor, dass wir es hier mit einem Körper von *ganz ungewöhnlicher Zusammensetzung* zu thun haben, in welchem der Kohlenwasserstoff als zusammengesetztes Radical, ähnlich dem Cyan, mit dem Kupfer in Function tritt.

Auch mit dem *Golde* und mit dem *Silber* ist es mir gelungen, analoge Verbindungen, deren ich nachher in der Kürze Erwähnung thun werde, hervorzubringen.

Leitet man anhaltend einen Strom Leuchtgas durch eine Auflösung von Kupferchlorür in *Chlorwasserstoffsäure*, so nimmt man in letzterer *keine* Veränderung wahr, dagegen sieht man den rothen Körper bei gleicher Behandlung in kurzer Zeit sich bilden in einer ammoniakalischen Lösung des canariengelben *unterschwefligsauren Kupferoxydulnatrons* (erhalten durch Fällung einer Kupfervitriollösung mittelst unterschwefligsauren Natrons) so wie in einer ammoniakalischen Lösung des orangefarbenen *schwefligsauren Kupferoxyduloxyds* (erhalten durch Erhitzen einer Kupfervitriollösung mit schwefligsaurem Natron).

In Bezug auf die Eigenschaften dieses interessanten Körpers erlaube ich mir Folgendes von denselben hier anzuführen:

Im feuchten Zustande erscheint der Körper flockig, *nicht krystallinisch*, fast zinnoberroth; im trocknen Zustande sieht er braun aus mit einem Stich ins Violette. Staubtrocken zwischen Fliesspapier gelegt und auf einem eisernen Ambos mit einem eisernen Hammer mässig stark geschlagen, zersetzt er sich unter Funkensprühen und zischendem Geräusch, mit Hinterlassung einer grossen Menge eines sammetschwarzen, ungemein voluminösen Pulvers (bestehend aus fein zertheilter Kohle und metallischem Kupfer). In einem unten verschlossenen dünnwandigen Reagensglase erhitzt, zersetzt er sich, je nachdem er *plötzlich* oder langsam ansteigend erhitzt wird, zwischen 95—120° R. unter ziemlich starker Verpuffung, mit gleichzeitiger Hinterlassung eines, wenigstens das Dreifache seines ursprünglichen Volumens betragenden, sammetschwarzen Pulvers (eines Gemisches von Kohle und Kupfer). Im *feuchten* Zustande wird er bei mittlerer Temperatur von *sehr verdünnter Salzsäure*, beim Schütteln, ohne Zersetzung, d. h. ohne Gasentwickelung, zu einer grünlichgelb gefärbten Flüssigkeit gelöst, die, ohne sich zu verändern, mit einer willkürlich grossen Menge Wasser versetzt werden kann, und aus welcher, bei unvollständiger Neutralisation mittelst kaustischem Kali, der Körper mit seiner ursprünglichen rothen Farbe und mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften gefällt wird. Behandelt man

ihn dagegen im feuchten Zustande bei mittlerer Temperatur mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew., so löst er sich unter kaum merklicher und sehr bald nachlassender Gasentwickelung theilweise darin auf, aber bei Anwendung von *Hitze* erfolgt eine vollständige Auflösung desselben unter sehr tumultuarischer Gasentwickelung; das dabei auftretende Gas ist entzündlich und brennt bei Annäherung einer Kerze, unter gleichzeitiger Russabsonderung, mit einer intensiv gelblichweiss gefärbten Flamme. Die bei diesem Vorgange resultirende, ihres Gasgehaltes beraubte Flüssigkeit besteht lediglich aus salzsäurehaltigem *Kupferchlorür*, aus welchem Aetzkali gelbes Kupferoxydulhydrat fällt. Von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure, Kali-, Natron- und Ammoniaklösung wird der rothe Körper selbst in der Wärme *nicht* angegriffen, dagegen von einer concentrirten Lösung von *Cyankalium* schon bei mittlerer Temperatur, unter Kohlenwasserstoffgasentwickelung zu einer ungefärbten Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher beim Abdampfen leicht lösliches Kaliumkupfercyanür in Krystallen gewonnen werden kann. Wirft man etwas von dem staubtrockenen Körper in eine mit *Chlorgas* gefüllte Flasche, so erfolgt augenblicklich, unter Lichtentwickelung, eine schwache Detonation, es bildet sich Chlorkupfer, Salzsäure, und fein zertheilte Kohle scheidet sich ab. Wickelt man ein wenig von dem staubtrockenen Pulver in das eine Ende eines langen Streifens Fliesspapier locker ein und senkt diesen Streifen dann in eine Atmosphäre von Chlor, so findet gleichfalls fast momentan eine gefahrlose schwache Verpuffung statt, während man in dem nicht selten ganz unverletzt bleibenden Papierstreifen bei dessen Aufwickeln eine Menge überaus voluminöser *Kohle* antrifft. Auch beim Einsenken des locker in Fliesspapier eingewickelten Pulvers in eine Atmosphäre von *Bromdampf* findet Entzündung, respective Zersetzung desselben, unter gleichzeitiger Ausscheidung von fein zertheilter Kohle statt. Mengt man nahezu gleiche Raumtheile des staubtrocknen explosiven Körpers mit *fein gepulvertem Jod*, und zwar unter Vermeidung jedweder Friction, so erfolgt in wenig Augenblicken, unter zischendem Geräusch, eine Entzündung des Ge-

misches, mit Hinterlassung von fein zertheilter Kohle. Mengt man ihn mit einem gleichen Raumtheile *chlorigsauren* Bleioxyds recht innig, so reicht eine ganz unbedeutende Friction hin, das Gemisch zum Explodiren zu bringen. Hatte der unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknete explosive Körper sich während dieses Trocknens vielleicht ein wenig oxydirt, so zeigt er nicht mehr die Eigenschaft, mit gepulvertem Jod gemischt, sich von selbst unter Zischen zu zersetzen; um ihn aber hierzu tauglich zu machen, braucht man ihn nur einige Male mit Aetzammoniakflüssigkeit zu digeriren, dann mit Alkohol auszusüssen und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu trocknen.

Aus den hier angeführten Reactionen ist man nun wohl schon jetzt berechtigt, den in Rede stehenden explosiven Körper für ein *Kupferkohlenhydrür* zu halten, das sich in gewisser Beziehung dem von Würtz*) entdeckten, bei der Aufeinanderwirkung von Kupfervitriollösung und unterphosphoriger Säure sich bildenden, und auch dem von Poggendorff**) auf elektrischem Wege, bei der Zerlegung einer schwach gesäuerten und hinreichend verdünnten Kupfervitriollösung mittelst eines mässig stark wirkenden galvanischen Stromes an der Kathode gewonnenen *Kupferhydrür* anreihen lassen dürfte. Jedenfalls werde ich mir angelegen sein lassen, eine geeignetere Bereitungsweise dieses interessanten Körpers als die bisher von mir befolgte und hier beschriebene ausfindig zu machen, damit derselbe in einem reineren und der Zersetzung weniger unterworfenen Zustande einer quantitativen Analyse unterworfen werden könne.

Was schliesslich die Einwirkung des Leuchtgases auf gewisse Gold- und Silbersolutionen betrifft, so habe ich hierüber zur Zeit nur erst einige wenige Versuche angestellt, die ich jedoch, trotz ihrer Unvollständigkeit, hier noch folgen lassen will.

---

*) Man vergl. *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. Tom. XI. p. 250,* u. Pogg. Ann. LXIII, 476.

**) Pogg. Ann. LXXV, 350.

Leitet man anhaltend gewöhnliches Leuchtgas durch eine Auflösung von *salpetersaurem Silberoxydammoniak* mit vorwaltendem Ammoniak, so bemerkt man schon nach Verlauf von wenigen Minuten die genannte Salzsolution sich schwach röthen und nach und nach einen überaus feinen, schwärzlich grauen, flockigen (*nicht krystallinischen*) Körper sich darin ausscheiden, dessen Farbe allmählich immer dunkler, zuletzt ganz schwarz wird. Im völlig getrockneten Zustande zeigt dieser Körper folgende Eigenschaften: Von reiner Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wird er bei mittlerer Temperatur nicht merklich angegriffen oder verändert. Er explodirt sowohl durch einen Schlag von Eisen auf Eisen, wie durch Temperaturerhöhung, und zwar mit weit grösserer Heftigkeit, als die vorhin erwähnte Kupferverbindung. Zersetzt man ihn in ganz kleinen Quantitäten in einem etwas langen Reagensglase, so sieht man nach jedesmaliger Verpuffung ein überaus lockeres, ungemein voluminöses, sammetschwarzes (aus fein zertheilter Kohle und Silber bestehendes) Pulver resultiren, das beim Erhitzen auf einem Platinbleche, bei Zutritt der Luft, unter Hinterlassung metallischen Silbers, verglimmt. Wirft man ein kleines Messerspitzchen voll davon in eine mit *Chlor* gefüllte Flasche, so erfolgt augenblicklich eine *starke*, immerhin aber *völlig gefahrlose* Detonation, unter Ausscheidung von Chlorsilber und ungemein voluminöser sammetschwarzer Kohle. Beim Vermischen ungefähr gleicher Raumtheile dieses Stoffes mit fein zerriebenem *Jod*, erfolgt, ohne dass man die geringste Reibung anzuwenden braucht, fast augenblicklich eine Detonation, wobei wiederum eine grosse Menge fein zertheilter Kohle abgeschieden wird. Ein Gemisch von gleichen Raumtheilen dieser explosiven Verbindung und *chlorigsaurem* Bleioxyd detonirt schon bei der *allerleisesten* Friction mit *furchtbarem Knall.*

Beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine ammoniakalische Lösung von frisch gefälltem *Chlorsilber* erhält man die explodirende schwarze Silberverbindung *nicht*. Auch der jüngst von Prof. Vogel beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine Auflösung von salpetersaurem

Silberoxyd entstehende, mehr *grauweiss* aussehende *krystallinische* Niederschlag, der sowohl beim Erhitzen, wie, meinen Beobachtungen zufolge, auch beim Eintragen in eine Atmosphäre von Chlor mit grosser Heftigkeit explodirt, scheint verschieden zu sein von dem hier in Rede stehenden flockigen schwarz aussehenden Körper.

Auch bei mehrstündigem Hindurchleiten von, mittelst verdünnter Schwefelsäure, gewaschenem (d. h. ammoniakfreiem) Leuchtgas durch eine möglichst säurefreie *Goldchloridlösung*, sieht man nach und nach einen bräunlichen Niederschlag sich bilden, der wohl ausgesüsst und getrocknet, beim Erhitzen überaus heftig explodirt. Das Glas, in welchem die Zersetzung der Goldsalzsolution durch das Leuchtgas vor sich geht, pflegt sich hierbei im Innern mit mit einem ganz dünnen, festhaftenden überaus glänzenden Goldhäutchen zu überziehen.

Nachdem vorstehende Zeilen fertig zum Druck niedergeschrieben waren, habe ich die Freude gehabt, noch eine Kupferverbindung ausfindig zu machen, welche im hohen Grade geeignet zu sein scheint, bei ihrer Zersetzung mittelst Leuchtgas, das explosive Kupferkohlenhydrür von einer solchen Reinheit und Beständigkeit zu liefern, wie diess zu einer Analyse nothwendig ist; ich werde mir daher angelegen sein lassen, über die chemische Constitution dieses bis jetzt ganz einzig dastehenden räthselhaften Körpers späterhin ausführlicher zu berichten, und führe hier vorläufig nur so viel an, dass man beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine *Kupferoxydulammoniaklösung* *) den mehrerwähnten Körper gleich bei seinem Entstehen in Gestalt eines dunkelviolettroth gefärbten flockigen Niederschlags hervorgehen sieht, der nur mit *Wasser* ausgesüsst zu werden braucht, um ihn von hinlänglicher Reinheit zu erhalten. Sein äusseres Ansehen verändert sich selbst während des Trocknens nicht wesentlich,

*) Erhalten durch längeres Schütteln von fein zerriebener staubförmiger *Kupferasche* (bekanntlich einem Gemisch von Kupferoxydul, Kupferoxyd und metallischem Kupfer) mit starker Aetzammoniakflüssigkeit, in einer nicht ganz damit gefüllten, aber wohlverschlossenen dickwandigen Glasflasche.

und er scheint die mehrfach erwähnten explosiven Eigenschaften noch in einem etwas stärkern Grade zu besitzen als das aus Kupferchlorürammoniak gewonnene Präparat. Die blaue Flüssigkeit, welche man bei anhaltendem Schütteln von Kupferasche mit starker Aetzammoniakflüssigkeit erhält, besteht fast nur aus *Kupferoxydulammoniak*, mit einer äusserst geringen Beimischung von Kupferoxydammoniak; beim Hindurchleiten von Leuchtgas *entfärbt* sie sich schon in Viertelstunden *vollständig*, und setzt man dann noch ferner das Hindurchleiten von Leuchtgas fort, so gewinnt man in verhältnissmässig kurzer Zeit sehr beträchtliche Quantitäten jenes interessanten Körpers.

XLIII.

Palladiumchlorür, ein ausgezeichnetes Reagens für verschiedene Gase.

Von

Prof. **Rud. Böttger.**

(Aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1857—58.)

Kommt man einmal in den Fall, die Anwesenheit geringer Mengen von *Leuchtgas* oder von *Kohlenoxydgas*, desgleichen von *Grubengas*, *Elaylgas* oder *Wasserstoffgas* in einem Raume zu constatiren, in welchem natürlich nur das eine oder das andere von diesen Gasen mit Bestimmtheit vorauszusetzen ist, so kann ich eine möglichst *säurefreie Palladiumchlorürlösung* als ein ausserordentlich feines Reagens bestens empfehlen. In einer Atmosphäre von *Leuchtgas*, bekanntlich einen Complex der verschiedenartigsten Gase, wie Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Grubengas, Elaylgas und noch vielen anderen Kohlenhydrüren, sieht man einen mit mässig concentrirter Palladiumchlorürlösung getränkten, halbfeuchten, d. h. zwischen Fliesspapier oberflächlich abgetrockneten Streifen von Leinen- oder Baum-

wollzeug in sehr kurzer Zeit (innerhalb weniger Minuten) sich *intensiv schwarz* färben. Ganz dasselbe findet statt, und zwar in einer verhältnissmässig noch kürzeren Zeit, beim Einsenken eines solchen Streifens in eine Atmosphäre von *Kohlenoxydgas;* auch *Grubengas*, *Elaylgas* und *Wasserstoffgas* wirken in ähnlicher Weise.

Als Beitrag zu einem sehr instructiven Collegienversuche dürfte in dieser Beziehung das folgende Verfahren als besonders geeignet erscheinen. Man klemme in den Tubulus einer Glasglocke von beliebigem Rauminhalte, mittelst eines geschlitzten Korkes, einen in der vorhin bezeichneten Weise mit Palladiumchlorür benetzten Leinwandstreifen fest ein, stelle die Glasglocke sodann auf einen Teller, auf dessen Bodenfläche man ein Stück irgend eines schlechten Wärmeleiters, etwa eine kleine Holz- oder Bimssteinplatte gestellt hatte; bringt man nun behende ein Stück glimmender Holzkohle unter die Glasglocke auf jene Platte, so sieht man im Verlauf weniger Augenblicke den Leinwandstreifen in dieser Kohlenoxydgas-Atmosphäre sich intensiv schwarz färben. Hält man einen im Innern ganz schwach mit Chlorpalladiumlösung benetzten kleinen Glascylinder über einen geöffneten Gasbrenner, so sieht man auch hier die Innenwände des Cylinders sich schnell mit einem dünnen schwarzen Häutchen metallischen Palladiums überziehen. Leitet man einen Strom *chemisch reinen Wasserstoffgases* durch einen mit verdünnter Chlorpalladiumlösung gefüllten Glascylinder, so vergeht zwar eine ziemlich lange Zeit (etwa 10 Minuten), ehe eine sichtbare Reaction, d. h. eine Trübung, respective Schwärzung der Flüssigkeit einzutreten pflegt; sie tritt aber stets unfehlbar ein, ja nach länger andauernder Einwirkung sieht man sogar einen sammetschwarzen flockigen Körper in Menge sich abscheiden, der aus höchst fein zertheiltem Palladium besteht, und der getrocknet und dann geglüht, ohne Gewichtsverlust in die graue schwammige Modification übergeht, während die Innenwände des Glascylinders sich gleichzeitig mit einem spiegelglänzenden Metallhäutchen überziehen. Auf ähnliche Weise, jedoch in einem weit *stärkeren* Grade als von reinem Wasserstoffgas wird die

Palladiumchlorürlösung von *Elaylgas* und *Grubengas* afficirt, dagegen bei noch so lange andauernder Behandlung, von *Kohlensäure*, *Sauerstoffgas* und *schwefligsaurem Gas*, *nicht im mindesten verändert.*

Hinsichtlich der Leichtigkeit, womit die Zersetzung des Palladiumchlorürs durch die genannten Gase erfolgt, dürfte diese Salzsolution in der That als einzig dastehen. Dass die Reduction derselben durch das eine oder das andere dieser Gase innerhalb eines kürzeren oder längeren Zeitabschnittes vor sich geht, scheint ohne Zweifel nur auf den ungleichen Löslichkeitsverhältnissen dieser Gase zum Wasser zu beruhen.

XLIV.

Ueber eine neue, mit geringen Kosten auszuführende Bereitungsweise eines chemisch reinen Bleisuperoxyds.

Von

Prof. **Rud. Böttger.**

(Aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1857—58.)

Nachdem ich unlängst*) die Thatsache constatirt, dass frisch gefälltes *Chlorblei* beim Kochen mit einer Chlorkalklösung sich vollständig zersetzen und in Bleisuperoxyd überführen lassen könne, und bei dieser Gelegenheit eines noch zweckmässigeren Verfahrens zur Gewinnung dieses besonders bei der Zündholzfabrication in der neueren Zeit in unglaublich grosser Menge zur Verwendung kommenden Stoffes, durch die Behandlung einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer Chlorkalklösung, Erwähnung gethan, wobei ich hervorheben zu müssen ge-

---

*) Dies. Journ. LXXIII, 492.

glaubt, dass es, zur Erzielung eines besonders *reinen* Präparates, vortheilhaft sei, die in Arbeit genommene Lösung des Bleiacetats nicht sogleich auf einmal mit einem Ueberschuss von Chlorkalk zu behandeln; so freue ich mich, jetzt mittheilen zu können, dass es mir gelungen, ein noch weit einfacheres und wohlfeileres Darstellungsverfahren zu ermitteln, wonach man ein Präparat erhält, welches man als ein wirklich *chemisch reines* bezeichnen kann. Man verfährt dabei auf folgende Weise:

Man überschütte aufs allerfeinste zerriebenes neutrales essigsaures Bleioxyd (reinen Bleizucker) in einer geräumigen Porcellanschale mit einem Ueberschuss von filtrirter vollkommen wasserklarer Chlorkalklösung, erhitze das Gemisch unter Umrühren bis zum heftigsten Sieden, und fahre mit dieser Erhitzung so lange fort, bis die aufsteigenden Dämpfe nicht mehr nach Chlor, sondern nach Essigsäure riechen. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, dann pflegt auch das Bleiacetat schon vollständig in Bleisuperoxyd übergegangen zu sein. Man überzeugt sich hiervon sehr leicht, wenn man zu einer kleinen abfiltrirten Probe der Flüssigkeit (die bei vollständig erfolgter Zersetzung lediglich aus essigsaurem Kalk und Chlorcalcium besteht) einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser setzt; tritt dabei eine Bräunung oder gar eine Fällung von schwarzem Schwefelblei ein, so wäre diess ein Zeichen, dass man dem Inhalte der Porcellanschale noch Chlorkalklösung hinzuzufügen und mit dem Erhitzen des Ganzen einige Zeit lang fortzufahren hätte. Ist dann der Zeitpunkt eingetreten bei welchem eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit *nicht* mehr von Schwefelwasserstoffwasser getrübt wird, so überlässt man die Schale eine kurze Zeit hindurch der Ruhe, schüttet die über dem schön braun gefärbten Superoxyde stehende Flüssigkeit vorsichtig ab, bringt das Oxyd auf ein doppelt zusammengelegtes Papierfilter und süsst es hier so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Ablaufende bei Zusatz einiger Tropfen einer oxalsauren Ammoniaklösung keine Kalkreaction mehr zu erkennen giebt. Man erhält, wie man sieht, auf diese Weise *den ganzen Bleigehalt* des essigsauren Salzes in der Gestalt von Super-

oxyd, und zwar in einer Reinheit, wie dasselbe wohl schwerlich auf einem anderen Wege mit so geringen Kosten und Umständen zu erzielen sein dürfte.

Bei ganz gleicher Behandlung von fein zerriebenem *Manganchlorür* mit einer filtrirten klaren Chlorkalklösung, erhält man ein chemisch reines *Mangansuperoxyd.* Kocht man dagegen auf gleiche Weise gepulvertes *essigsaures Manganoxydul* mit Chlorkalklösung, so sieht man neben dem Superoxyde, besonders bei oftmals erneuerter Chlorkalklösung, auch eine nicht unbedeutende Menge von *übermangansaurem Kalke* sich bilden, der als prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit das Superoxyd überdeckt; es ist daher rathsamer, sich stets des *Manganchlorürs* zu dem letztgenannten Zwecke zu bedienen.

XLV.
Miscellen, chemischen Inhalts.

Von

Prof. **Rud. Böttger.**

(Aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1857—58.)

I. Ueber die Anfertigung einer ausgezeichnet schönen Copirtinte.

Eine ganz vortreffliche Copirtinte, welche der aus England um schweres Geld bezogenen an Farbe und Güte kaum nachsteht, überdiess sehr wohlfeil und von Jedermann leicht anzufertigen ist, auch weder Gummi noch Zucker als Verdickungsmittel enthält, bereitet man meinen Beobachtungen zufolge, ganz einfach auf folgende Weise: Man koche in einer Porcellanschale 1 Gewichtstheil Alaun, 2 Gewichtstheile Kupfervitriol und 4 Gewichtstheile Campecheholzextract mit 48 Gewichtstheilen Regenwasser, bis eine vollständige Auflösung genannter Ingredienzen eingetreten ist. Sodann filtrire man das Ganze durch dichte

Leinwand oder graues Filtrirpapier. Das violett röthlich gefärbte Filtrat, d. h. die nunmehr zum Gebrauche fertige Tinte, fülle man in gut zu verschliessende Gläser und halte diese auch beim Nichtgebrauch stets geschlossen, um einem Dickwerden und einer Schimmelbildung vorzubeugen. Die beim Schreiben anfänglich etwas blass erscheinenden Schriftzüge nehmen in ganz kurzer Zeit eine intensiv schwarzblaue Farbe an. Eine von solchen Schriftzügen genommene Copie erscheint anfangs zwar gleichfalls etwas blass, wird aber auch schon in wenigen Minuten intensiv schwarzblau.

II. Leichte Ueberführung des Ferrocyankaliums in Ferridcyankalium.

Erhält man eine durch Aetzkali stark alkalisch gemachte Auflösung von gelbem Blutlaugensalz, unter Zusatz einer entsprechenden Menge von Bleisuperoxyd, einige Zeit lang im Sieden, so gewinnt man aus der filtrirten dunkelgelb gefärbten Flüssigkeit beim gehörigen Abdampfen und Hinstellen, in ganz kurzer Zeit sehr schöne rothe Krystalle von Ferridcyankalium, die man, um sie vollkommen rein zu haben, nur ein einziges Mal umzukrystallisiren braucht. Auch unter Mitanwendung von *doppelt-kohlensaurem Kali*, statt des Aetzkalis, sieht man das Cyanür theilweise in Cyanid übergehen.

III. Ueber das Verhalten des oxalsauren Eisenoxyduls und oxalsauren Zinnoxyduls zu einigen Säuren und Basen.

Erhitzt man das citronengelbe *oxalsaure Eisenoxydul* mit *Schwefelsäurehydrat*, so entweicht unter Aufbrausen ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, während reines schwefelsaures Eisenoxydul in Gestalt eines ungemein zarten weissen Pulvers zurückbleibt. Erhitzt man das genannte Salz dagegen mit *verdünnter* Schwefelsäure, so scheidet sich nach dem Erkalten innerhalb weniger Stunden Oxalsäure in Krystallen aus, während schwefelsaures Eisenoxydul in Lösung bleibt. Löst man das Salz bei Siedhitze und bis zur Sättigung in starker *Chlorwasserstoffsäure* auf, so sieht man nach dem gänzlichen Erkalten

der Lösung zuerst Oxalsäure in grossen hellen Krystallen und hierauf Krystalle von Eisenchlorür sich abscheiden.

Trägt man in eine siedendheisse und einige Zeit im Sieden erhaltene *Aetzkalilösung* oxalsaures Eisenoxydul ein, so gewinnt man ein sammetschwarzes Eisenoxydul, das jedoch wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, schon beim Aussüssen etwas oxydhaltig wird. Kocht man das oxalsaure Eisenoxydul mit einer concentrirten Lösung von *doppelt-kohlensaurem Kali*, so erhält man ein fast ganz weiss aussehendes kohlensaures Eisenoxydul, das sich jedoch gleichfalls bei fernerem Aussüssen schnell höher oxydirt.

Bei der Behandlung des *oxalsauren Zinnoxyduls* mit *Aetzammoniak* in der Wärme, resultirt weisses Zinnoxydulhydrat, bei Anwendung einer etwas concentrirten *Aetzkalilösung* Zinnoxydulanhydrat. In *Chlorwasserstoffsäure* löst sich bei Siedhitze das oxalsaure Zinnoxydul in fast unbegrenzter Menge auf, beim Erkalten der Lösung scheidet sich schnell alle Oxalsäure in Krystallen aus, während Zinnchlorür gelöst bleibt, eine Erscheinung, die einem chemischen Paradoxon fast ähnlich sieht, denn man sollte meinen, es werde sich wiederum oxalsaures Zinnoxydul regeneriren, dieses geschieht indess nur dann, wenn man zu dem Gemisch etwas *Wasser* fügt.

IV. Ueber Färbung des Messings und Kupfers.

Taucht man ein blank polirtes und vollkommen reines Stück Messingblech in eine verdünnte Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd (sogenanntem krystallisirten Grünspan), in welcher keine Spur freier Säure enthalten sein darf, bei mittlerer Temperatur auf nur wenige Augenblicke ein, so sieht man dasselbe sich ausserordentlich schön *goldgelb* färben. Bestreicht man blank geputztes Messing einigemal mit einer *sehr verdünnten* Lösung von Kupferchlorid, so erscheint es *mattirt* und *grünlichgrau* broncirt. Erhitzt man blank polirtes Messing ganz gleichförmig so stark, als man es noch eben, ohne sich zu verbrennen, handhaben kann und überstreicht es in diesem erhitzten Zustande dann recht behende und möglichst gleichförmig

ein einziges Mal mit einem in *Liquor stibii chlorati* (dem gewöhnlichen officinellen Chlorantimon) eingetauchten und schwach ausgedrückten Baumwollbäuschchen, so erhält man dasselbe überaus schön *violett* gefärbt. Um blank polirtes *Kupfer* schön *bläulichgrau* zu bronciren, braucht man es nur mit einer Flüssigkeit oberflächlich zu bestreichen, welche man erhält, indem man Zinnober in der Wärme mit einer Auflösung von Schwefelnatrium, der man etwas *Aetzkali* zugesetzt hatte, digerirt.

V. Sehr empfehlenswerther Porcellankitt.

Ein vor Kurzem auf hiesiger Frankfurter Messe feil gebotener angeblich aus Paris stammender Porcellankitt, der wegen seiner leichten Handhabung und Güte sich eines ausserordentlichen Absatzes zu erfreuen gehabt, besteht, meinen Untersuchungen zufolge, aus einem innigen Gemenge von 20 Gewichtstheilen des besten und auf das allerfeinste gepulverten arabischen Gummis und 80 Gewichtstheilen gut gebrannten schneeweissen, sogenannten Alabastergypses. Dieses Gemenge rührt man beim Gebrauch auf einer matt geschliffenen Glasplatte mit einem Messer, unter Zusatz einer kleinen Quantität kalten Wassers, zu einem etwas steifen Brei an, und belegt damit in ganz dünner Schicht die Ränder des zu kittenden porcellanenen oder gläsernen Gegenstandes, drückt diese hierauf recht sorgfältig hart an einander und lässt so den Gegenstand etwa 12—24 Stunden, bei mittlerer Temperatur, unberührt liegen. Entfernt man dann mit einem scharfen Messer vorsichtig den beim Zusammendrücken des gekitteten Gegenstandes aus den Fugen wulstig ausgetretenen Theil des Kittes, so hat man die Freude, den zerbrochen gewesenen Gegenstand auf das schönste wieder regenerirt zu sehen. Obwohl die so zusammen gekitteten Theile ausserordentlich fest aneinander haften, so ist doch selbstverständlich, dass auf diese Art reparirte Gegenstände weder allzu hohen Temperaturen, noch auch der Nässe ausgesetzt werden dürfen. Hat man vielleicht *farbige* Luxusgegenstände aus Porcellan oder Glas zu kitten, *so kann* man, unbeschadet der Haltbarkeit des Kittes, dem

ursprünglichen Gemenge von Gummi und Gyps eine entsprechende kleine Quantität eines farbigen Metalloxydes, wie z. B. Eisenoxyd, Chromoxyd oder Ultramarin und dergleichen beimischen.

VI. Ueber das Verhalten des Gewürznelkenöls zu einigen Metalloxyden.

Benetzt man staubtrocknes *Silberoxyd* schwach mit gewöhnlichem *Gewürznelkenöl*, so erfolgt fast augenblicklich unter Funkensprühen und Ausstossung starken Rauches, eine *Entflammung* des Oels. Beim Benetzen von staubtrockenem *Bleisuperoxyd*, desgleichen von *Chlorkalk*, tritt, unter Ausstossung von Rauch, nur eine Erwärmung ein. *Uebermangansaures Kali* und *Quecksilberoxyd* verhalten sich beim Benetzen mit genanntem Oele völlig indifferent, dagegen wird das Oel beim Benetzen von *Goldoxyd* (erhalten durch Zersetzung von Goldoxyd-Bittererde mittelst Salpetersäure) unter Funkensprühen flammend entzündet, desgleichen beim Benetzen von auf elektrolytischem Wege gewonnenem staubtrockenen *Silbersuperoxyd.* Bei allen diesen Entzündungsphänomenen sieht man ohne Ausnahme eine vollständige Reduction der Oxyde zu Metall eintreten.

Dem nach Entfernung der Nelkensäure aus dem Gewürznelkenöle resultirenden *sauerstofffreien Oele* geht die Eigenschaft, durch die genannten Metalloxyde entzündet zu werden, ab.

VII. Ueber die Sichtbarmachung einer krystallinischen Structur im Bienenwachse.

Ausser einer älteren Beobachtung F. Dujardin's*), dass im erstarrenden Bienenwachse auf dem Objektträger eines Mikroskops sich unter günstigen Umständen ein krystallinisches Gefüge zu erkennen gebe, scheint in der Literatur, meines Wissens, nichts weiter über diesen Gegenstand jemals veröffentlicht worden zu sein. Da man nun trotzdem doch noch immer hie und da die Behauptung aussprechen hört, das Bienenwachs sei *nicht* krystallisations-

*) Man vergleiche *Compt. rend. XXX, 172.*

fähig, so hoffe ich durch Mittheilung der nachfolgenden, von mir schon vor einer Reihe von Jahren beobachteten Thatsache, den Beweis zu liefern, dass dem Bienenwachse, und zwar sowohl dem *ungebleichten* wie dem *gebleichten*, in der That eine scharf ausgeprägte krystallinische Structur nicht abzusprechen ist.

Um diess experimentell nachzuweisen, verfahre man auf folgende Weise: Man bringe in einer mehr flachen als tiefen Porcellanschale, die man bis zu $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser angefüllt, durch Unterstellen eines Bunsen'schen Gaslämpchens oder einer Weingeistlampe, eine Scheibe gelben oder weissen Wachses, wie dergleichen im Handel vorkommen, in vollständigen Fluss. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, dann entferne man die Lampe, setze die Porcellanschale auf einen schlechten Wärmeleiter, am besten auf einen Strohkranz oder eine Pappschachtel, und sorge dafür, dass nun *jede Spur von Luftbläschen* im flüssigen Wachse, durch das blosse Annähern eines hinreichend heiss gemachten Eisenspatels, vertilgt werde, die Oberfläche des Wachses sonach wie eine klare Wasserfläche erscheine. Beim allmählichen Erkalten eines auf diese Weise über Wasser in Fluss gesetzten und vor jedweder Erschütterung geschützten Wachses bemerkt man dann in dem Momente des Uebergangs aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand, mehrere fast gleichzeitig und in fast gleichen Abständen von einander sich bildende undurchsichtige *Punkte* oder *Zonen*, von welchen aus die Krystallisation rasch fortschreitet, und endlich in einem wohl ausgeprägten Bilde auf der ganzen Oberfläche des Wachses scharf hervortritt. *Die Form der Krystalle gleicht aufs Frappanteste der der Bienenzellen.*

XLVI.
Ueber den Stasfurtit.

Herr H. Rose berichtete in der k. Akademie der Wissenschaften zu Berlin über die Arbeit des Herrn Heintz die Zusammensetzung des Stasfurtits betreffend.

Das in Stasfurt vorkommende Borsäure enthaltende Mineral sollte nach der Analyse von Karsten*) genau die Zusammensetzung des Boracits haben, welche Angabe von Chandler**) bestätigt worden ist. Auch einige quantitative Bestimmungen namentlich des Talkerdegehalts dieses Minerals, welche Herr Heintz***) unter seiner Leitung hat ausführen lassen, schienen diese Annahme zu bestätigen. Ganz neuerdings hat nun Ludwig†) gezeigt, dass der lufttrockene (nicht mit Wasser gewaschene) Stasfurtit mehr Chlormagnesium enthält, als durch Wasser daraus ausgewaschen werden kann. Er schliesst daher, der Stasfurtit sei eine Verbindung von borsaurer Talkerde mit wechselnden Mengen von Chlormagnesium und Wasser. Die durch die Analyse gefundenen Zahlen führten ihn zu der Formel $5\dot{M}g_3\dddot{B}_4 + 3MgCl + 8\dot{H}$. Da chemische Verbindungen nicht nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzt sein können, so hat Herr Heintz neue Analysen des Stasfurtits ausgeführt. Zuerst überzeugte er sich, dass wenn gleich das Wasser eine bedeutende Menge Chlormagnesium dem Minerale entzieht, doch eine noch bedeutendere ungeachtet sehr langen Waschens darin zurückbleibt. Auch durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann das Chlor nicht daraus beseitigt werden. Offenbar besteht also der Stasfurtirt aus einem krystallinischen Borsäure und Chlor enthaltenden Mineral, das von einer Lösung von Chlor-

*) Pogg. Ann. LXX, 557. Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1847.

**) Chandler, *Miscellanerus chemical researches.* Göttingen (Dissertation) 1856. p. 20. Liebig u. Kopp, Jahresbericht etc. 1856. p. 883.

***) Zeitschr. für die gesammten Naturwissensch. 1858. XI, 265.

†) Archiv der Pharm. XCVI, 129.

magnesium durchtränkt ist. Will man die Zusammensetzung des ersteren ermitteln, so muss letztere durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Die Analysen des theils mit kaltem, theils mit kochendem Wasser gewaschenen Minerals haben nahe dieselben Zahlen geliefert, nämlich (No. V. war heiss ausgewaschen):

	I.	II.	III.	IV.	V.
Talkerde	—	30,70		30,44	29,70
Eisenoxyd	—	0,52	0,41	0,36	0,94
Chlor	—	8,21		—	8,07
Borsäure	—	—		—	—
Wasser	1,63	—		—	—

Die Proben II., IV., V. waren von verschiedenen Stücken gewonnen. Bei der fünften Analyse fand sich im Eisenoxyd noch eine merkliche Menge Talkerde. Berechnet man mit Fortlassung dieser nicht ganz genauen Eisen- und Talkerdebestimmung der fünften Analyse die Mittel der gefundenen Zahlen, und nimmt man an, dass das Chlor als Chlormagnesium im Mineral vorhanden sei, so erhält man folgende Zusammensetzung des Stasfurtits:

	Gefunden.	Berechnet.	
Chlor	8,14	7,74	1Cl
Magnesium	2,84	2,70	1Mg
Talkerde	25,74	26,67	6MgO
Eisenoxyd	0,43	—	
Borsäure	61,22	60,93	$8BO_3$
Wasser	1,63	1,96	1HO.
	100	100	

Die Formel, die die Zusammensetzung des Stasfurtits ausdrückt, ist also $2\dot{Mg}_3\dddot{B}_4 + MgCl\dot{H}$. Es scheint daher auch durch die Differenz der Zusammensetzung dieses Minerals und des Boracits gerechtfertigt, demselben, wie diess Herr G. Rose, gestützt auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben, gethan hat, den besonderen Namen Stasfurtit beizulegen.

Herr H. Rose fügte diesem Berichte noch hinzu, dass auch im Boracit von Lüneburg, sowohl in dem undurchsichtigen, als auch in dem vollkommen durchsichtigen Chlor als wesentlicher Bestandtheil enthalten sei, und dass

derselbe also nicht aus borsaurer Magnesia bestehe, sondern eine Doppelverbindung von borsaurer Magnesia mit Chlormagnesium sei.

XLVII.
Ueber das Stickstoffniob.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akad. Januar 1859.)

Wird Ammoniakgas über Niobsäure beim starken Rothglühen geleitet, so wird dieselbe unter Bildung von Wasser in Stickstoffniob verwandelt. Es ist aber schwer, die ganze Menge der Säure auf diese Weise zu zersetzen; das erhaltene Product, welches ein Pulver von schwarzer Farbe ist, enthält noch mehr oder weniger Niobsäure. Dessen ungeachtet leitet es sehr gut die Elektricität, zeigt indessen keinen metallischen Glanz. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es viel Ammoniakgas, und beim Zutritt der Luft verbrennt es mit lebhaftem Glanze zu Niobsäure.

Wird die Niobsäure in einem Strome von Cyangas erhitzt, so wird sie schnell zersetzt. Die erhaltene Verbindung ist ein dunkelschwarzes Pulver, das die Elektricität sehr gut leitet, aber ausser Stickstoff auch noch Kohlenstoff enthält, aber weit weniger, als um mit dem Stickstoff Cyan zu bilden.

Am reinsten erhält man das Stickstoffniob, wenn man Niobchlorid in Ammoniakgas erhitzt. Es entstehen dann unter Bildung von Chlorammonium schwarze Rinden von Stickstoffniob, die man durch Behandlung mit Wasser von allem Salmiak reinigen kann. Es ist ein sehr dunkelschwarzes Pulver, das von Salpetersäure und selbst von

Königswasser fast gar nicht angegriffen wird, aber leicht unter Entwickelung von rothen Dämpfen von einer Mengung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure.

XLVIII.
Derivate der Zuckersäure.

Herr H. Rose berichtete in der Berl. Akademie über eine Arbeit des Herrn Heintz über zwei neue Derivate der Zuckersäure.

Das eine desselben ist das *Saccharamid*, welches entsteht, wenn man durch die Lösung des Zuckersäureäthers in Aether, welche zwar Alkohol, aber kein Wasser enthalten darf, trocknes Ammoniakgas leitet. Es entsteht ein Niederschlag, der hauptsälich aus dem Saccharamid besteht, aber auch zuckersaures Ammoniak enthält, weil es unmöglich ist, bei dieser Operation jede Spur von Wasser zu vermeiden. Durch Auswaschen des mit Aether gewaschenen Niederschlags mit kaltem Wasser erhält man das Saccharamid rein als ein weisses amorphes Pulver, welches rothes Lakmuspapier im feuchten Zustande schwach bläut, sich in lauwarmem Wasser unverändert löst und beim Erkalten der Lösung herauskrystallisirt. Löst man es in kochendem Wasser, so geht es in zuckersaures Ammoniak über. In Aether löst sich das Saccharamid nicht. Dagegen nimmt kochender Alkohol etwas davon auf, wovon sich beim Erkalten ein Theil in kleinen Krystallen absondert. Beim Erhitzen färbt sich das Saccharamid gelb, braun, endlich schwarz, den Geruch verbrennender stickstoffhaltiger Substanzen verbreitend. Die zurückbleibende Kohle verbrennt endlich in der Glühhitze ohne Rückstand. Kalihydrat entwickelt in der Kälte und langsam Ammoniak aus dem Saccharamid, in der Hitze schneller. Säuren wandeln es dagegen sofort in das Ammoniaksalz der angewendeten Säure und Zuckersäure um. Die Analysen des Saccharamids führen zu der empirischen Formel $C_6H_4NO_6$. Herr Heintz hält es für am wahrscheinlichsten,

dass die rationelle Formel dieses Körpers = $N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_8O_{12} \\ NH_4 \end{matrix}\right.$ ist, dass er also ein Ammoniak ist, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch das zwei-basische Saccharyl ($C_{12}H_8O_{12}$), das dritte durch Ammonium vertreten sind.

Das zweite neue Derivat der Zuckersäure ist eine *Verbindung von zuckersaurem Bleioxyd mit Chlorblei*, welche erhalten wird, wenn man den Niederschlag, den ein lösliches neutrales zuckersaures Salz in Chlorbleilösung erzeugt, in einer grossen Menge einer kochenden Chlorbleilösung, die so viel Wasser auf so wenig Chlorblei enthält, dass letzteres auch beim Erkalten der Lösung sich nicht abscheiden kann, auflöst, und die filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt. Es scheiden sich kleine Krystallblättchen aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, in kochendem sich nur wenig leichter lösen, dagegen von verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht gelöst werden. Nach dem Trocknen besteht die Verbindung aus einem weissen, perlmutterglänzenden Pulver, das in der Hitze sich bräunt und schwärzt und endlich zur Abscheidung von metallischem Blei Anlass giebt. Sie enthält kein Krystallwasser und ihre Zusammensetzung kann durch die Formel ($C_{12}H_8O_{14}$ + 2PbO) + 2PbCl ausgedrückt werden.

XLIX.
Zur Kenntniss der Phosphorbasen.

Von
Hofmann in London.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Januar 1859.)

Phosphorhaltige Harnstoffe.

Die Existenz einer Gruppe wohlcharakterisirter Diamine:

$$\left.\begin{matrix} \underline{A_2} \\ \underline{B_2} \\ C_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

stellte die Bildung ähnlicher Körper in der Phosphor-, Arsen- und Antimonreihe in Aussicht:

$$\left.\begin{array}{c}A_2\\ \hline B_2\\ \hline C_2\end{array}\right\}P_2 \qquad \left.\begin{array}{c}A_2\\ \hline B_2\\ \hline C_2\end{array}\right\}As_2 \qquad \left.\begin{array}{c}A_2\\ \hline B_2\\ \hline C_2\end{array}\right\}Sb_2$$

Es war sogar nicht unwahrscheinlich, dass sich gemischte Verbindungen

$$\left.\begin{array}{c}A_2\\ \hline B_2\\ \hline C_2\end{array}\right\}NP \qquad \left.\begin{array}{c}A_2\\ \hline B_2\\ \hline C_2\end{array}\right\}NAs \qquad \left.\begin{array}{c}A_2\\ \hline B_2\\ \hline C_2\end{array}\right\}PAs$$

werden erzeugen lassen.

Im Verlauf einer Untersuchung über die Polyammoniake und Verwandtes bin ich auf einige Verbindungen gestossen, welche der letzten Gruppe angehören.

Unterwirft man Sulphocyanphenyl der Einwirkung des Triäthylphosphins, so erhitzt sich die Mischung zum Sieden und erstarrt beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse. Aus siedendem Aether schiesst der neue Körper in langen, prachtvollen, orangegelben Nadeln an, die in Wasser unlöslich, in Alkohol ausserordentlich leicht löslich sind. Die Krystalle schmelzen bei 61°. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sie sich in mannigfaltige Producte, unter denen schon jetzt das Bisulphid der Phosphorbase genannt zu werden verdient. Der neue Körper löst sich leicht selbst in den verdünntesten Säuren; es entstehen krystallisirbare Salze von vollendeter Schönheit, aus deren Lösung auf Zusatz eines Alkalis die ursprüngliche Substanz wieder ausgeschieden wird. Dieses Verhalten charakterisirt die neue Verbindung als organische Base.

Die Analyse derselben hat zu der Formel:

$$C_{26}H_{20}NPS_2$$

geführt; sie entsteht daher einfach durch Vereinigung gleicher Aequivalente der Composanten.

$$\underbrace{C_{14}H_5NS_2}_{\text{Sulphocyan-phenyl.}} + \underbrace{C_{12}H_{15}P}_{\text{Triäthyl-phosphin.}} = \underbrace{C_{26}H_{20}NPS_2}_{\text{Neuer Körper.}}.$$

Sowohl der Bildungsweise als auch den chemischen Eigenschaften nach, gehört dieser Körper in die Gruppe substituirter Harnstoffe.

Betrachtet man den Harnstoff als Diamin

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

so gäbe die Formel

$$\left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\ (C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\}NP$$

ein Bild des neuen Körpers, d. h. er liesse sich als Harnstoff betrachten, dessen Sauerstoff durch Schwefel, dessen Wasserstoff theilweise durch Aethyl und theilweise durch Phenyl vertreten ist, während für die Hälfte des Stickstoffs Phosphor substituirt ist.

Die Bildung dieser Verbindung bietet einiges theoretisches Interesse, indem sie die Existenz von Harnstoffen beweist, in denen der ganze Wasserstoffgehalt substituirt ist, deren Vorhandensein man bisher bezweifelt hat. Auch beansprucht sie einige Beachtung als Beispiel der ausserordentlichen Persistenz des Harnstofftypus, der sich hier, einer beinahe bis zur Spitze getriebenen Substitution gegenüber, unverändert erhalten hat.

Die Salze des neuen Harnstoffs, — dem ich keinen Namen zu geben wage, — sind leicht krystallisirbar und lassen sich daher ohne Schwierigkeit in reinem Zustande gewinnen. Sie sind übrigens wie die Harnstoffsalze im Allgemeinen von nur geringer Beständigkeit und zersetzen sich unter mannichfaltigen Einflüssen, in denen sich die Base oder ihre Composanten oder selbst weitere Zersetzungsproducte ausscheiden.

Ich habe die Formel des neuen Harnstoffs durch die Analyse einiger seiner Verbindungen controlirt. Das chlorwasserstoffsaure Salz, das bromwasserstoffsaure und das Platinsalz zeigen die gewöhnliche Constitution.

Chlorwasserstoffsaures Salz	$C_{26}H_{20}NPS_2HCl$
Bromwasserstoffsaures Salz	$C_{26}H_{20}NPS_2HBr$
Platinsalz	$C_{20}H_{20}NPS_2HClPtCl_2$

Noch verdient bemerkt zu werden, dass sich der neue Harnstoff leicht mit Jodmethyl und Jodäthyl vereinigt. Die Methylverbindung krystallisirt in langen goldglänzenden Nadeln.

$$C_{26}H_{20}NPS_2, C_2H_3J.$$

In das entsprechende Chlorür verwandelt, liefert die Methylverbindung auf Zusatz von Platinchlorid einen in orangegelben Nadeln krystallisirten Niederschlag.

$$C_{26}H_{20}NPS_2, C_2H_3Cl, PtCl_2.$$

Bei der Behandlung mit Silberoxyd verwandelt sich die Jodverbindung in eine Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, in der wir das Oxydhydrat eines Diamin-Phosphoniums

$$\left.\begin{matrix}[C_2H_3(C_2S_2{}''(C_4H_5)_3(C_{12}H_5)NP)] \\ H\end{matrix}\right\} O_2$$

annehmen dürfen. Diese Base aber ist von sehr geringer Beständigkeit, fast im Augenblick ihrer Abscheidung spaltet sie sich in Sulphocyanphenyl und das Oxydhydrat des Methyltriäthylphosphoniums.

Das Sulphocyanphenyl ist nicht die einzige Schwefelcyanverbindung, welche sich durch das Triäthylphosphin in einen Nitrophosphorharnstoff verwandelt. Sulphocyanallyl (Senföl) wirkt mit grosser Heftigkeit auf Triäthylphosphin. Nach einigen Tagen setzt die dunkel gewordene Mischung grosse wohlausgebildete aber gefärbte Krystalle ab, die ich noch nicht analysirt habe, die sich aber unzweideutig als eine der vorherbeschriebenen analoge Verbindung charakterisiren, in der Allyl an die Stelle des Phenyls getreten ist.

Ich habe auch das Verhalten des Sulphocyanphenyls gegen das Triäthylarsen geprüft. Allein mit der Phosphorbase verglichen ist das Arsen ein träger Körper. Nichtsdestoweniger setzt die Mischung nach Verlauf von einigen Tagen Krystalle ab, welche wahrscheinlich den analogen Nitroarsenharnstoff darstellen.

L.
Notizen.

1) *Ueber eine neue Platinbase.*

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Zersetzungsproducte des Cinchonins beobachtete Williams (s. dies. Journ. LXVI, 336) ein farbloses Platinsalz, welches er für das einer Platinbase wie derer Gros oder Reiset's hielt, aber trotz wiederholter Versuche in derselben Richtung nicht wieder erhalten konnte. Dagegen hat er einige neue Verbindungen bei diesen Bemühungen kennen gelernt. (Chem. Gaz. 1858. No. 382).

Wird trocknes Chinolin mit Platinchlorür gekocht, so scheidet sich ein blassgelbes Pulver — eine Verbindung beider — aus, welches in viel überschüssigem Chinolin sich löst und durch Säuren wieder gefällt wird, aber in verändertem Zustande.

Das blassgelbe Pulver, unlöslich in Wasser, besteht nach dem Auswaschen mit Aether und bei 100° getrocknet aus $C_{18}H_7NPtCl$, es enthielt 37,56 p.C. Platin (berechnet 37,57). Es ist also analog dem grünen Magnus'schen Platinchlorür-Ammoniak zusammengesetzt oder nach Gerhardt's Ansichten mit Verdoppelung der Formel Diplatosochinolin + Platinchlorid

$$N_2\left\{\begin{matrix}[C_{36}H_{13}Pt]\\ H\end{matrix}\right\} + PtCl_2.$$

Wird die Auflösung dieser Verbindung in Chinolin mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein blassgelber Niederschlag aus, welcher 32,65 p.C. Platin enthält, und demnach das salzsaure Salz der vorigen Verbindung ist, denn $C_{18}H_7NPtCl + HCl$ enthält 33,00 p.C. Platin. Durch Kochen mit Chinolin kann man den Chlorwasserstoff wegnehmen und die ursprüngliche Verbindung regeneriren.

Zur Bestätigung der vorstehenden Resultate diente das Verhalten des Piperidins gegen Platinchlorür, welche energisch auf einander wirken. Die Verbindung entspricht

der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NPtCl$, löst sich in viel kochendem Wasser, scheidet sich aber beim Verdampfen in verändertem Zustande aus.

Es scheint also für die zusammengesetzten Ammoniakbasen gleichgültig zu sein, wie viel Atome Radicale, und welcher Natur in ihnen enthalten sind, gegen Platinchlorür verhalten sie sich wie das Ammoniak selbst.

---

2) *Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt.*

Die von Ebelmen empfohlene Methode zur Trennung des Kobalts und Nickels von Mangan (s. dies. Journ. XLVI, 305) ist zwar ganz genau aber unbequem auszuführen, und man kann die Schmelzung mit Soda und Schwefel an die Stelle der Behandlung mit Schwefelwasserstoff setzen, weil sonst nach T. H. Henry (Philos. Mag. XVI. No. 106. p. 197) das resultirende Schwefelnickel von verdünnter Salzsäure angegriffen wird. Dagegen hat der Verf. beobachtet, dass die in Rede stehende Trennung auf andere Art recht gut gelingt. Wenn zu einer warmen Lösung von Manganoxydulsulfat oder Chlorür, Salmiak und Ammoniak und dann Phosphorsäure gesetzt werden, so scheidet sich das Phosphat $(\dot{M}n_2N\dot{H}_4)\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{H}$ aus, welches geglüht zu $\dot{M}n_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ wird. Eine Nickeloxydullösung giebt unter gleichen Verhältnissen keinen Niederschlag, selbst nicht nach mehren Tagen in lose bedeckten Gefässen. Der weisse Niederschlag muss mit ammoniakalischer Salmiaklösung ausgewaschen werden, er wird bald nach der Fällung krystallinisch und lässt sich leicht auswaschen.

Die Belege, welche der Verf. für die Schärfe der Trennungsmethode anführt, sind befriedigend.

Wenn Mangan und Kobalt auf dieselbe Art behandelt werden, so enthält das zuerst niedergeschlagene Manganphosphat etwas Kobaltoxydul, aber nach wiederholter Operation wird es frei davon.

---

3) *Analyse des Thermophyllits.*

Das seltene von Nordenskiöld „Thermophyllit" genannte Mineral hat A. B. Northcote analysirt (Philos. Mag. XVI. No. 107. p. 263).

Es findet sich bei Hoponsuo in einem Gestein von wesentlich derselben Zusammensetzung wie das Mineral selbst und zwar theils in bräunlich grauen halbdurchscheinenden Massen, theils in dünnen glimmerähnlichen Blättern. Härte = 1,5—2,0. Spec. Gew. = 2,61. Vor dem Löthrohr schwillt es auf wie Pyrophyllit, bei 100° verliert es 0,3 p.C. Wasser, von Salzsäure wird es kaum angegriffen. Die Anwesenheit von Yttererde, welche Nordenskiöld angiebt, konnte nicht constatirt werden.

Durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali und mittelst Baryterde, in einem andern Versuch, ergab sich als Zusammensetzung in 100 Th.:

$\dot{Na}$	2,98	2,70
$\dot{Mg}$	37,39	37,45
$\dddot{Al}$	5,54	5,44
$\dddot{Si}$	41,52	41,44
$\dot{Fe}$	1,71	1,47
$\dot{H}$ bei 100°	0,32	0,28
$\dot{H}$ über 100°	10,73	10,43

Diese Zahlen führen nur dann zu einer einfachen Formel, wenn man annimmt, dass ein Theil der Magnesia durch Natron und Wasser und ein Theil der Kieselsäure durch die beiden Thonerdehydrate $\dddot{Al}\dot{H}_3$ und $\dddot{Al}\dot{H}$ ersetzt sei. Dann ist die Formel $\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{Mg}\dot{H}$, und die Vertretung, welche innerhalb des Silicatgliedes statt hat, soll durch nachstehende Formulirung veranschaulicht werden

$$\left.\begin{array}{l} 37\dot{Mg}\dddot{Si} \\ 4\dot{Na}\dddot{Si} \\ \dot{Fe}\dddot{Si} \\ \left.\begin{array}{l}\dot{Fe}\\ \dot{H}_2\end{array}\right\}\dddot{Al} \\ \dot{H}_4\dddot{Al} \end{array}\right\} + 49\dot{Mg}\dot{H}$$

eine Art Formeln zu bilden, die kaum willkürlicher gedacht werden kann.

---

4) *Identität von Lepargyl- und Anchoinsäure.*

In Bezug auf die von Wirz dargestellte Säure, welche er Lepargylsäure nennt (s. d. Journ. LXXIII, 264.) erinnert G. B. Buckton (Chem. Gaz. 1858. No. 380.) daran, dass dieses dieselbe Säure sei, welche er schon früher aus dem chinesischen Wachs dargestellt und Anchoinsäure genannt habe (s. d. Journ. LXXIII, 36). In der That stimmen alle Eigenschaften und die Zusammensetzung beider Säuren so überein, dass an einer Identität nicht wohl zu zweifeln ist.

---

5) *Menschliche Milch von grossem Fettgehalt.*

Die Brustdrüse einer 26jährigen Frau hatte ein Gewicht von 14 Pfund erreicht und wurde amputirt. Die darin enthaltene Milch betrug 6 Würtemberger Schoppen. Schlossberger fand diese Milch geruchlos, neutral reagirend und sehr dickflüssig von 0,98—0,99 spec. Gew. bei 15° (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII., 64).

Die Milchkügelchen waren äusserst reichlich vorhanden, aber nicht grösser als durchschnittlich von 0,008''. Grössere Fetttropfen zeigten sich nicht, Caseïn mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften, Zucker nur wenig.

Die Zusammensetzung der Milch war in 100 Th.:

Wasser	67,52
Fett	28,54
Zucker und Extract	0,75
Käsestoff	2,74
Salze	0,41

Das Fett, mittelst Aether extrahirt, schmolz bei 33° und erstarrte bei 26°.

---

6) *Einwirkung des Kalihydrats auf Wolle.*

Die Angaben von Limpricht und Schwanert (s. dies. Journ. LXX, 186 u. LXXII, 118) über die Entstehung des Amylamins veranlassten Gr. Williams (Chem. Gaz. 1858. No. 380) zu Versuchen über die Zersetzung von Hornsubstanz durch Kalihydrat.

Es wurden in mässig concentrirte Kalilauge Flanellstücke eingetragen und die nach vollendetem Schäumen cohärente Masse in eiserner Retorte destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene und eingedampfte Destillat mit absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen und die weingeistige Lösung wiederholt so behandelt, lieferte in der That salzsaure Verbindungen zweier Basen, aus denen mittelst Platinchlorids die Doppelsalze des Amylamins und Butylamins abgeschieden wurden. Seit der Entdeckung des Petinins im Knochenöl ist diess die erste Auffindung des Butylamins in Destillationsproducten.

Wird Flanell für sich trocken destillirt, so geht ein Oel von unerträglichem Gestank über, begleitet von viel Pyrrhol, Ströme von Schwefelwasserstoff gefolgt von Schwefelkohlenstoff und Krystalle von kohlensaurem Ammoniak bemerkt man, aber nur Spuren von basischen Oelen und fast der ganze Stickstoff scheint in Ammoniak verwandelt zu werden.

---

7) *Künstliche Bildung von Atakamit.*

In dem unterirdischen Abzugskanal eines Kupferschmelzofens beobachtete Fr. Field (Chem. Gaz. 1858. No. 386) eine grosse Menge (8 Tonnen) des basischen Kupferchlorids, $\mathrm{CuCl}+3\dot{\mathrm{Cu}}+4\dot{\mathrm{H}}$, neben dem wasserfreien Oxychlorid und neben basischem und neutralem Kupfersulfat.

Der Abzugskanal, welcher zu dem Hauptschornstein führte, war nicht mit Ziegeln ausgemauert, sondern in das Erdreich gearbeitet, und da der Schmelzofen nahe am Meere lag, so war der ganze Untergrund stark mit Salzen imprägnirt und vor dem Heizen des Ofens sehr feucht.

Die im Abzugskanal abgesetzte Schicht bestand zu oberst aus einer Lage von Kupferoxyd, die darunter befindliche aus wasserfreiem Oxychlorid und basischem Sulfat $\dot{C}u_3\overline{S}$ und die unterste aus Atakamit und einem Gemisch von krystallisirtem und basischem Sulfat.

Es scheint demnach das Kupferoxyd bei erhöhter Temperatur und Anwesenheit von Alkali-Chloriden und Sulfaten ganz in Oxychlorid und schwefelsaures Salz überzugehen.

---

8) *Phosphorsaures Chromoxyd.*

Dieses Salz scheidet sich als bläulich grüner Niederschlag beim Vermischen von Chromchlorid mit Natronphosphat aus. In Mineralsäuren ist er nach J. Döwling und W. Plunkett (Chem. Gaz. 1858. No. 375) leicht, in Essigsäure nicht löslich. Aus seinen Lösungen in Säuren wird er durch Ammoniak und Schwefelammonium unverändert gefällt. In kalten fixen Alkalien löst er sich auf und wird durch Kochen wieder ausgeschieden, auch in Ammoniak löst er sich ein wenig. Er unterscheidet sich also vom Chromoxyd nur durch seine Unlöslichkeit in Essigsäure. Um die Phosphorsäure darin bei analytischen Untersuchungen nicht zu übersehen, muss man ihn mit Salpeter und Soda schmelzen.

---

9) *Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.*

Nach Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 71) wird wasserfreie Schwefelsäure durch trocknes Schwefelwasserstoffgas sogleich zersetzt. Es scheidet sich Schwefel ab, bildet sich Wasser und die entstehende Lösung ist blau gefärbt.

Wasserfreier Schwefelkohlenstoff scheint ein einfaches Lösungsmittel für Schwefelsäure zu sein. Die klare Flüssigkeit raucht an der Luft und erstarrt in der Kälte zu einer verfilzten Krystallmasse, welche an der Luft zerfliesst und Schwefelkohlenstoff frei macht.

LI.

Ueber weisses und graues Roheisen, Graphit-Bildung u. s. w.

Von

Prof. Dr. **Schafhaeutl.**

Bereits vor mehr als zwanzig Jahren sprach ich in einer englischen Abhandlung im *London and Edinburgh Philosophical Magazine* 1840, übersetzt in diesem Journ. Bd. XIX, p. 159 u. Bd. XX u. XXI, p. 465 u. 129 von den merkwürdigen Eigenschaften des Rückstandes, welchen graues Roheisen nach seiner Behandlung mit Salzsäure zurücklässt — welcher nämlich mit Ammoniak übergossen stets Wasserstoffgas, mit etwas Kohlenwasserstoffgas gemengt, entwickelt. Das Ammoniak enthält nach der Wasserstoffgas-Entwickelung stets Kieselsäure mit etwas Thonerde aufgelöst. Die Quantität dieser zurückbleibenden Kieselsäure war indessen viel zu gross, als dass man annehmen dürfte, die Oxydation des Siliciums zu dieser in Ammoniak gelösten Kieselsäure sei Ursache dieser unerwarteten Wasserstoffgas-Entwickelung gewesen. Vielmehr stimmte die Quantität Sauerstoff der in dem Rückstande enthaltenen Thonerde viel mehr mit der entwickelten Quantität Wasserstoffgas zusammen, und da ich noch die Erfahrung gemacht hatte, dass in einer künstlich erzeugten Verbindung von Silicium mit wenig Aluminium dieses Letztere während der Auflösung in Salzsäure häufig durch die entstehende gelatinöse Kieselsäure vor dem Angriffe der Säure geschützt wurde, so erklärte ich die Entstehung des sich entwickelnden Wasserstoffgases durch die eintretende Oxydation des Aluminiums zur Thonerde. Wöhler und Hull fanden zwar später meine Beobachtung richtig, erklärten aber die Wasserstoffgasentwickelung blos als eine mechanische, indem sie annahmen, das bei Auflösung des Gusseisens sich entwickelnde Wasserstoffgas sei blos mechanisch in dem porösen kohligen Rückstande durch den

zugleich entstehenden öligen Kohlenstoff zurückgehalten worden, welchen das Ammoniak auflöse und so das Wasserstoffgas befreie. Das Mikroskop beweist aber, dass die in Rede stehende Masse nicht porös, also nicht geeignet sei, Gas zu condensiren, wie wir das im Verlauf dieser Abhandlung noch weiter erläutern werden.

Als jedoch Wöhler 1857 eine neue Oxydationsstufe des Siliciums entdeckte, welche sich gleich dem Aluminium ebenfalls in Ammoniak unter Wasserzersetzung löste, erinnerte er sich auch wieder dieser meiner frühern Beobachtung und fand, dass das sich unter den Anfangs beschriebenen Umständen entwickelnde Wasserstoffgas von der höhern Oxydation dieses neuen Siliciumoxydes herrühre. (Ann. d. Ch. u. Pharm. 1857. p. 374.)

Dieser Umstand veranlasste mich, schon längst bei Seite gelegte Manuscripte über Experimente diesen Gegenstand betreffend, wieder hervorzunehmen, und das Interessanteste davon, das trotz der herrschenden entgegengesetzten Ansichten der Beachtung nicht unwerth erscheinen dürfte, hier mitzutheilen.

Ich machte die Beobachtung über jene merkwürdige Wasserstoffgasentwickelung bei meiner Rückkehr aus Frankreich nach England in Süd-Wales, als ich mich praktischer Zwecke halber mit einer nähern chemischen Untersuchung der verschiedenen Roheisensorten beschäftigte, deren eigentliche Constitution noch gegenwärtig im Dunkeln liegt. Die Angaben der gelehrten Metallurgen: in weissem Gusseisen sei aller Kohlenstoff chemisch mit dem Eisen verbunden, im grauen Gusseisen dagegen sei er neben seiner chemischen Verbindung mit Eisen dem Gusseisen zum Theil mechanisch als Graphit beigemengt, — eine Ansicht, die auch jetzt noch überall die herrschende ist, — diese Ansicht mag für chemische Lehr- und Handbücher wohl gute Dienste leisten, — dem praktischen Hüttenmann gewährt sie keine Hülfe. Er lernt nur allzubald einsehen, dass trotz der 3 Hauptverschiedenheiten, in welchen Roheisen auftritt, — nämlich als graues, weisses, mehr oder weniger halbirtes, — bei jeder dieser Abtheilungen dennoch zahllose individuell nüancirte, physische

und chemische Eigenthümlichkeiten auftreten, die sich durch die wechselnden Verhältnisse der Hauptbestandtheile sowohl als der fremdartigen Beimengungen von Arsenik, Phosphor, Schwefel, in keiner Weise genügend erklären lassen, ja dass sich Eisen von jedem Abstiche, oft sogar eines und desselben Hohofens nicht sehr selten als besonderes Individuum charakterisire, — lauter Umstände, die den praktischen Hüttenmann oft zur Verzweiflung bringen, da es ihm nicht selten beinahe unmöglich wird, aus Roheisen, in demselben Hohofen unter anscheinend denselben Umständen erblasen, Stabeisen von einer bestimmten, von den Ingenieuren nun mit immer grösserer Rigorosität geforderten, constant bleibenden Qualität zu erzeugen.

Schon in meiner oben angeführten Abhandlung habe ich durch zahlreiche Experimente nachgewiesen, dass die Rückstände, welche die Roheisensorten, mit Salzsäure behandelt, hinterlassen, über die chemische Natur der verschiedenen Roheisensorten viel wichtigere Aufschlüsse zu geben vermögen als das äussere Ansehen, die physikalischen Kennzeichen mit einander und selbst die gewöhnlich zu Rathe gezogene chemische Elementaranalyse.

Die eben erwähnten trocknen Rückstände der verschiedenen Roheisensorten, welche nach der Behandlung dieser Roheisensorten mit kalter Salzsäure bleiben, besitzen selbstständige, von einander verschiedene Eigenschaften, verschiedene chemische Constitutionen, und beweisen, dass, da das graue und weisse Roheisen der Hauptsache nach immer aus denselben Bestandtheilen, nämlich Eisen, Kohlenstoff, Silicium, Aluminium besteht, in beiden Roheisensorten dieselben Bestandtheile in verschiedener Art mit einander verbunden sein müssen, sonst könnten die Rückstände, welche nach der Behandlung dieser Roheisensorten mit einer und derselben Salzsäure bleiben, in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht so verschieden und vorzüglich so constant verschieden von einander sein.

Um die Unterscheidungsmerkmale dieser oben besprochenen Rückstände recht rein hervortreten zu lassen, muss man sich bei Feststellung dieser Unterschiede mög-

lichst rein und ungemischt auftretender Roheisensorten, nämlich des am charakteristischsten entwickelten schwarzgrauen und des rein weissen Roheisens bedienen, — Gebilde, die man nicht immer, in der Regel nur höchst selten erhält, da beide, an der Grenze stehend, für technische Zwecke nicht ökonomisch verwendbar, dem Hüttenmanne desshalb auch nie erwünscht auftreten.

Die am reinsten ausgesprochenen Exemplare schwarzen Roheisens, unter den Hunderten, die durch meine Hände gingen, waren 1) ein Roheisen aus Spatheisenstein beim Anlassen eines Holzkohlenofens zu Vordernberg in Steiermark erhalten, 2) das in meiner oben angeführten Abhandlung schon beschriebene Roheisen von *Vienne, Departement de l'Isere* in Frankreich, mittelst heisser Luft aus den Erzen der Gruben von La Vaulte aus rothem Eisenoxyde bestehend, gemischt mit einem Theile Bohnerz erblasen. Das Brennmaterial war verkokte, fette Steinkohle aus der Steinkohlen-Niederlage von Rive de Gier.

Das dritte Specimen, welches dem zweiten sehr nahe kam, war dunkelgraues Roheisen aus Madras, das eine Compagnie englischer Kaufleute, welche dort einen Hohofen errichtet hatten, versuchsweise nach England sandten.

Die Rückstände von ausgesprochenem grauen Roheisen sind in trocknem Zustande immer grau, und in ihrer Aggregatform flockig-körnig.

Die von ausgesprochenem weissen Roheisen sind trocken immer *braun*, in ihrer Aggregatform staubartig, pulverig, von einem erdigen Ansehen.

Man nennt diesen braunen Rückstand höchst ungeeignet „Moder". Er ist eine bestimmte. chemische Verbindung von Eisen, Kiesel, Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff, — wenn Stickstoff vorhanden.

Alle grauen Rückstände von grauem Roheisen entwickeln unfehlbar, mit Aetzkalilauge weniger, mit Aetzammoniak mehr, Wasserstoffgas.

Das *reine weisse Roheisen* entwickelt weder mit Aetzkali noch mit Aetzammoniak auch nur die geringste Spur von Wasserstoffgas.

Nur da, wo graues Roheisen mit weissem gemengt ist, also *halbirtes Roheisen* entsteht, entwickelt auch scheinbar weisses Roheisen Wasserstoffgas.

Gewöhnlich enthält auch das den Hütten gelieferte graue Roheisen immer einen wenn auch geringen Antheil weissen Roheisens und umgekehrt manches reine weisse Roheisen etwas von grauem beigemengt. Nicht selten bleibt nach der Auflösung von weissem Roheisen, wenn alles andere Unlösliche des Rückstandes entfernt worden ist, etwas sogenannter *Graphit* zurück — eine Erfahrung, die neuerlich ein Analytiker wieder gemacht hat, deren Richtigkeit man etwas bezweifelte, weil die Erscheinung eben mit der herrschenden Theorie im Widerspruch steht.

Das halbirte Roheisen entwickelt jedoch bei mehr oder weniger braunem Rückstande weniger oder mehr Wasserstoffgas, mit Aetzammoniak nämlich, je weniger oder mehr graues Roheisen dem halbirten Eisen beigemengt war. Diese letztere Eigenschaft giebt dem Hüttenmanne bei gehöriger Vorsicht allein den schnellsten Aufschluss über die für denselben wissenswerthe chemische Zusammensetzung seines Roheisens, weit mehr als die genaueste Elementaranalyse, und ich bediene mich dieser Eigenschaft in der Praxis seit Jahren, auf dem schnellsten Wege ein Resultat zu erhalten, zu welchem sonst nur auf langen Umwegen zu gelangen wäre.

Ich muss hier wiederholen, was ich schon Eingangs bemerkte, dass die oben angeführten Unterscheidungsmerkmale zwischen grauem und weissem Roheisen am reinsten nur dann hervortreten, wenn man zu seiner Untersuchung in ihrer Zusammensetzung vollkommen rein ausgesprochene Gusseisensorten wählt. Vollkommen ausgesprochenes reines, von weissem Gusseisen freies Roheisen erhält man bekanntlich nur in der höchsten Temperatur und bei schwer schmelzbaren Sätzen nur mittelst heisser Luft aus gutartigen Eisenerzen.

Das am allerreinsten ausgebildete graue Roheisen, welches mir je unter die Hände kam, war schwarzgraues Roheisen von Vordernberg und das in meiner früheren Abhandlung beschriebene und oben erwähnte französische

Gusseisen von Vienne, Departement de l'Isère, das dritte war das Roheisen in der Nähe von Madras in Ostindien erzeugt.

Die durchaus verschiedene Zusammensetzung der Rückstände von weissem und grauen Gusseisen lehrt schon das Mikroskop.

Der graue noch nasse Rückstand des vollkommen ausgebildeten grauen Gusseisens von Vienne bestand unter dem Mikroskop aus vollkommen durchsichtigen, gelatinösen, oft aus deutlich concentrischen Schichten bestehenden Klümpchen von Kieselsäure und Siliciumoxyd, in deren Mittelpunkte ein matt grauschwarzes Körnchen, daneben oft ein Schüppchen sich findet, viel glänzender und weisser als Graphit. Diese Beimengung ertheilt dem Rückstande die lichtgraue Farbe, welche das unbewaffnete Auge wahrnimmt.

Wird dieser Rückstand mit Ammoniak behandelt, so erscheint er, wenn die Wasserstoffgasentwickelung vorüber, nach dem Trocknen wieder grau, aber von weit grösserem Volumen, viel leichter und flockiger, die glänzenden Schuppen haben ihren Glanz verloren, manche der schwarzen Körnchen sind gänzlich verschwunden.

Das Ammoniak hat Kieselsäure und Phosphorsäure aufgelöst, aber auch zugleich geringe Quantitäten einer neuentstandenen organischen Verbindung von Kohlenwasserstoff, welche die nach dem Abdampfen zurückgebliebene Kieselsäure bräunlich färbt. Erst nach dem Glühen wird die Kieselsäure vollkommen weiss, löst sich aber nie vollkommen in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Salzsäure löst aus diesem geglühten Rückstande Thonerde, und wenn Phosphor vorhanden war, phosphorsaure Thonerde auf, welche Ammoniak wieder fällt.

Aetzlauge zersetzt den Rückstand erst in der Siedhitze vollkommen, aber dann mit einer kleinen Explosion, die den Inhalt aus dem Tiegel schleudert, wenn dieser nicht geräumig genug ist. Bei fortgesetztem Kochen zieht dann Aetzkali alle Kieselsäure aus und eisenhaltige Graphitschuppen bleiben zurück.

Ganz verschieden verhält sich der Rückstand von vollkommen weissem Eisen. Dieser Rückstand, den man mit Moder vergleicht, erscheint aufgeschlämmt, unter dem Mikroskope aus glänzenden Schüppchen zusammengesetzt, die aber so klein sind, dass der Rückstand dem freien Auge vollkommen pulverförmig, feinerdig erscheint, also ohne anscheinend krystallinische Structur.

Aetzlauge zersetzt den Rückstand selbst im Kochen nicht und löst nur unbedeutend Kieselsäure auf.

Dasselbe ist der Fall mit concentrirter kalter Salzsäure. Erst nachdem die Säure bei Ausschluss der Luft etwa eine Stunde kochend eingewirkt hat, entwickelt sich langsam stinkendes Kohlenwasserstoffgas, in eben dem Verhältniss löst sich Eisen. Die Zersetzung wird aber erst wenigstens nach 24 Stunden vollständig. Kiesel in Verbindung mit Kohlenwasserstoff (und wenn er vorhanden, mit Stickstoff) bleibt dunkelgefärbt zurück.

Der kieselhaltige Rückstand verbrennt, indem er ein Gas entwickelt, das einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, oft täuschend den Geruch des Tabaksrauches annimmt und dann alkalisch reagirt, überhaupt an die Destillationsproducte von quellsaurem Kali erinnert. Die zurückbleibende weisse Kieselsäure hat durch dieses Glühen auch nach der Zerstörung der mit ihr verbundenen organischen Substanzen gewöhnlich nichts oder nur wenig verloren, eine Erfahrung, die in mir sogleich Anfangs die Ueberzeugung erweckte, dass wir es in diesem Rückstande des weissen Eisens nicht mit einem kieselsauren Salze, sondern mit einem Carburet zu thun haben.

Von kalter Salzsäure ist der Rückstand des weissen Eisens nur nach mehrmaligem vorhergegangenen Glühen, also äusserst schwierig zu zersetzen. Häufig ist es nöthig, den Rückstand 6—7 mal zu glühen, nach jedesmaligem Glühen das freigewordene oxydirte Eisen mit Salzsäure wegzunehmen, um die innige Verbindung zu zerstören, in welcher Eisen und Kiesel sich im metallischen Zustande befinden, denn wenn aus dem Rückstand von weissem Eisen das Eisen mit Salzsäure ausgezogen wird, so bleibt oft graues Pulver zurück, das zuerst getrocknet und dann ge-

glüht *weiss* wird, aber anstatt an Gewicht zu verlieren, gewonnen hat.

Dass der Kiesel hier in Verbindung mit Kohlenstoff sich befinde, wird schon dadurch bewiesen, dass selbst trocknes Chlorgas diese Verbindung nicht zu zersetzen im Stande ist, während die Verbindung des Kiesels mit dem Eisen im grauen Roheisen durch Chlorgas sehr leicht zersetzt werden kann.

Dass in dem braunen Rückstande sich entweder Eisenoxydul oder metallisches Eisen befindet, wird durch die Wirkung des Rückstandes auf den Magnet bewiesen. Da sich die Quantität des vorhandenen Eisens nach der Verbrennung mit der grössten Leichtigkeit bestimmen lässt, so lehrt die Quantität des während des Glühens absorbirten Sauerstoffes, dass das Eisen im Rückstande nicht als Oxydul, sondern im metallischen Zustande vorhanden gewesen sein musste.

Die Unwirksamkeit der stärksten Säuren sowohl als Alkalien auf das Eisen und den Kiesel im Rückstande, die Schwierigkeit, den Rückstand selbst durch Glühen unter Luftzutritt zu oxydiren und zu zerstören, alles dieses beweist die Innigkeit dieser chemischen Verbindung.

Im grauen Gusseisen haben wir dieselben Bestandtheile — aber wie verschieden ist der Rückstand, welchen Salzsäure hinterlässt. Bei reinem grauen Gusseisen bleibt alle Kieselsäure völlig frei von Eisen und Kohlenstoff, als Kieselsäure und Siliciumoxyd zurück. Die Kieselsäure und das Kieseloxyd scheiden sich in eben dem Verhältnisse aus, in welchem sich das Eisen in Salzsäure löst. Sind wir nicht berechtigt, hier mit aller Bestimmtheit anzunehmen, der Kiesel sei direct mit dem Eisen in Verbindung gewesen.

Wenn wir dagegen bei der Auflösung des reinen weissen Roheisens Eisen und Kiesel constant in einer so innigen Verbindung mit Kohlen- und Wasserstoff sich ausscheiden sehen, dass sie weder von der stärksten Säure, noch selbst durch einfaches Glühen zerstört werden können, — ist nicht hier mit vollem Rechte zu schliessen, dass im weissen Roheisen der Kohlenstoff mit dem Kiesel

und Eisen zugleich sich in einer viel innigeren Verbindung befunden habe als im grauen Roheisen?

Dass der Schwefel nicht immer, wenigstens nicht allein mit dem Eisen in Verbindung sei, das habe ich schon in meiner englischen Abhandlung nachzuweisen versucht, ich glaubte und glaube noch, dass der Schwefel wenigstens eben so oft mit dem Silicium zu Schwefelsilicium verbunden sei als mit dem Eisen zu Schwefeleisen. Diese Meinung gründet sich auf Thatsachen.

Es scheidet sich nämlich manchmal sogar Schwefelsilicium aus dem Roheisen beim Abstechen desselben aus. Schon 1837 machte mich der Walzmeister Knight in den Tividale-Eisenwerken bei Dudley in Staffordshire, der an meinen Untersuchungen viel Interesse nahm, auf eine weissgelbliche, schwammige, erdige Substanz aufmerksam, welche während des Abstechens des Hohofens aus dem fliessenden Eisen ausschwitzte. Ich sammelte von dieser Masse, welche das Ansehen von mit Wasser begossener Hohofenschlacke, vorzüglich der Holzkohlenöfen besass, so viel ich habhaft werden konnte.

Sie war porös, weissgelblich mit einer grauen Substanz gemengt, entwickelte ununterbrochen Schwefelwasserstoffgas in der Luft.

Mit Salzsäure übergossen löste sich die Masse rasch unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nur die Fläche, welche der Luft ausgesetzt gewesen war, wurde viel schwieriger und viel später von der Säure angegriffen. Nach Verlauf einer Stunde war die stark opalisirende Lösung in eine steife Gallerte verwandelt. Die Masse verbrannte auf einem Platinbleche mit blauer Schwefelflamme, ohne ihre Farbe bedeutend zu ändern. Sie wurde etwas lichter, weissgrau. Von 100 Theilen blieben 73,8 p.C. beinahe reine Kieselsäure zurück.

Ein anderer Theil wurde in einer Flasche, die mit einem Woulf'schen Apparate in Verbindung war, mittelst Salzsäure zersetzt, das aus der Kupferchloridlösung gefällte Schwefelkupfer gesammelt und mit rauchender Salpetersäure oxydirt; es gab 413 Gran schwefelsauren Baryt,

der 50 p.C. Schwefel gleich ist. Wir hätten daher in 100 Theilen 47,0 Silicium und 50 Schwefel.

Nehmen wir statt 50 p.C. 52,9 Schwefel, so hätten wir als Formel $\dddot{\bar{\text{S}}}\text{i}$, welche gerade dem neu entdeckten Siliciumoxyde entspräche.

Auch Silicium in metallischer Form, vielleicht mit etwas Schwefel und Kohle verbunden, erhält sich sogar im bereits gefrischten und gewalzten Eisen noch einige Zeit. Ich habe diese interessante Erscheinung schon früher in einem andern Aufsatze in Leonhard's und Bronn's neuem Jahrbuch für Mineralogie. 1846. p. 690 beschrieben.

Bekanntlich wird das im Puddlingsofen gefrischte Eisen in Ballen formirt, diese kommen dann unter den Zänghammer, um die einzelnen Eisenkörnchen des Puddlingsballes, welche nur lose an einander haften, in dem Augenblicke zusammen zu schweissen, in welchem durch den Schlag des Zänghammers die von der Schlacke verhüllten Oberflächen der einzelnen Eisenkörnchen von der Schlacke frei mit ihrer noch reinen Oberfläche in Berührung kommen. Der durch den Hammer in ein Prisma umgewandelte Ball wird sogleich noch rothglühend zwischen die Walzen gebracht und in eine flache Schiene ausgewalzt. Diese Schienen werden nun in Stücke von bestimmter Länge geschnitten, mehrere derselben nach der Grösse der zu erzeugenden Eisenbahnschienen über einander gelegt und auf diese Art zu einem Pakete formirt, in den Schweissofen gebracht. Hat hier das Paket gute Schweisshitze erhalten, so kommt es unter die eigentliche Schienenwalze, um hier die Gestalt einer Eisenbahnschiene zu erhalten.

Als ein solch weissglühendes Paket aus dem Schweissofen gebracht wurde, bemerkte ich auf der obersten Schiene des Pakets eine bedeutende blasenartige Erhöhung. Als das Paket sogleich darauf die erste Cannelure der Walze passirte, platzte die Blase durch den Druck der Walzen mit einem Knall, und ein Feuerregen von rothen Sternen erfüllte den ganzen Raum. Nach der Feuererscheinung schwebten weisse Flocken in der Luft, und die Jacke des

Walzmeisters Knight, welcher das Paket zwischen die Walzen gebracht hatte, war weiss wie mit Schnee bedeckt. Die Schneeflocken bestanden aus nichts als beinahe chemisch reiner Kieselerde, erschienen unter dem Mikroskope als feine seidenglänzende Fäden, welche wieder aus kleinen Kügelchen bestanden, und nicht die mindeste krystallinische Structur verriethen. Da die Kieselsäure selbst auch weissglühend nicht brennt, am wenigsten unter so lebhafter Feuerscheinung, so kann man mit Gewissheit annehmen, dass der rothe Feuerregen nur von brennendem Silicium hergerührt haben muss, ja ich bin überzeugt dass alle fasrige Kieselerde, welche bisher in den Rosten und Gestellen der Hohöfen gefunden worden ist, auf diese Art entstanden sei.

Das Kohlenstoffsilicium oxydirt sich viel schwerer als das Kohlenstoffeisen, und das ist die Ursache, dass siliciumhaltiges Eisen durch den Stahlfrischprocess so schwer in Stahl umzuwandeln ist.

Das Kohlenstoffeisen ist schon grösstentheils durch die Schlacken und die Gebläseluft zerstört, wenn noch ein grosser Siliciumgehalt zu verbrennen ist, und ist dieser endlich so weit verbrannt, dass die Luppe sich unter dem Hammer ausschmieden lässt, so ist auch bereits so viel Kohleneisen verbrannt, dass man anstatt Stahl nur noch Schmiedeeisen unter dem Hammer hat.

Wir werden später sehen, dass auch der Graphit in derselben Form, in welcher er sich aus dem Roheisen scheidet, nicht im Roheisen existirt haben könne. Auch der Graphit ist ein Ausscheidungsproduct, dem das Ausscheidungsproduct des weissen Roheisens, der sogenannte „Moder“ selbstständig gegenüber steht.

Dass die Entwickelung von Wasserstoffgas, nachdem der Rückstand von grauem Gusseisen mit Aetzammoniak übergossen worden, nicht von dem Freiwerden des während der Zersetzung des Roheisens durch Salzsäure entwickelten und in dem porösen Rückstande condensirten Wasserstoffgas herrühren konnte — war mir schon vom Anfange klar; denn das am reinsten ausgesprochene graue Gusseisen hinterliess in dem grauen Rückstande nur Spuren

jener fettigen Substanz, welche das Wasserstoffgas im verdichteten Zustande zurückgehalten haben sollte.

Dazu kömmt noch, dass diese fettige Kohlenwasserstoffverbindung auch da, wo sie sich häufig erzeugt, in Aetzkali viel leichter auflöslich als in Aetzammoniak ist. Das Aetzkali hätte also das condensirte Gas weit eher frei machen müssen als Aetzammoniak, — in der That verhielt sich aber die Sache gerade umgekehrt.

Weiter ist noch zu bemerken, dass der Rückstand des grauen Gusseisens durchaus keine schwammige oder poröse Structur besitzt, welche zur Verdichtung irgend einer gasförmigen Substanz geeignet gewesen wäre — das habe ich schon in meiner mehrmal citirten ersten Abhandlung p. 428 nachgewiesen, — denn dieser Rückstand besteht 1) aus Klümpchen gelatinöser Kieselsäure, ferner aus sparsam zerstreuten schwarzgrauen dichten Körnern und endlich aus Schuppen von Graphit, die vielleicht noch von einer andern metallischen Substanz überkleidet waren, da sie nach der Behandlung mit Aetzammoniak ihren ursprünglichen Glanz grossentheils verloren hatten.

Das Ammoniak enthält stets, nachdem die Wasserstoffgasentwickelung aufgehört, eine ziemlich bedeutende Quantität Kieselsäure aufgelöst, ja ich erhielt einmal so viel Kieselsäurelösung in Ammoniak, dass ich die Lösung als Firniss benutzen zu können glaubte; allein die Kieselsäure bekam während des Austrocknens zahllose Risse, so dass die Lösung zu diesem Zwecke eben so wenig zu gebrauchen war als eine Lösung von Wasserglas.

Da sich von gewöhnlicher Kieselsäure höchstens Spuren in Ammoniak lösen, so leitete ich sogleich, wie mein oft erwähnter Aufsatz beweist, die Kieselsäure des Ammoniaks von Silicium her, das sich bei Berührung mit Wasser oxydirt haben musste. Das entweichende Wasserstoffgas konnte ich aber nicht von sich oxydirendem Silicium herleiten, weil die Quantität Wasserstoffgas, welches sich entwickelt, nie in irgend einem constanten Verhältnisse zu der gelösten Kieselsäure stand, — ja seine Quantität häufig viel zu gering war, um das Quantum Sauerstoff, welches das Silicium aufgenommen hatte, in Wasser zu verwandeln.

Folgendes bewog mich, das Aluminium als Ursache der Wasserstoffgasentwicklung anzunehmen.

1) Die Quantität Thonerde, welche ich in den Roheisensorten fand, stand immer zu der Quantität entwickelten Wasserstoffgases in einem viel constanteren Verhältnisse;

2) entdeckte ich stets die schon oft erwähnten, schwarzgrauen Körner, welche in der Mitte der gelatinösen Kieselerde-Klümpchen, stets neben den Graphitschuppen sich bei grauen Roheisen einfinden. Sie haben ganz die Farbe und das Ansehen des pulverförmigen Aluminiums, wie es nach der ursprünglichen Methode von Wöhler mittelst Kalium erhalten wird.

Sie fehlten mir im grauen Gusseisen nie neben den oft silberweiss glänzenden Graphitschüppchen, sind aber nur unter dem Mikroskope zu erkennen, bestanden weder aus Phosphoreisen, noch aus Vanad, das ich nur im Vordernberger Roheisen fand. Ich wusste wohl, dass das Aluminium eben so wohl durch verdünnte Salzsäure als Aetzammoniak oxydirbar ist, allein das ursprüngliche chemische Verhalten solcher Metalloide in sehr kleinen Quantitäten andern Metallen beigemengt, oder auch mit Kohlenstoff, Stickstoff, wenn in noch so geringen Mengen gefunden, wird bekanntlich oft sehr modificirt, wie diess der Scheider und der Hüttenmann nur all zu oft erfährt. Hier will ich nur noch an den Phosphor erinnern, der in seinen Verbindungen mit dem Roheisen oft als Phosphorwasserstoffgas davon geht, oft in verschiedenen Verbindungen im Rückstande der mit Säure behandelten Roheisensorten bleibt, und sich dann so oft als Phosphorsäure mit dem Eisenoxyde verbunden findet.

Seitdem nun das neue Siliciumoxyd entdeckt ist, erscheint dieses vollkommen ausreichend, für das entwickelte Wasserstoffquantum Rechnung zu tragen.

Die Quantität des aus den Roheisenrückständen entweichenden Wasserstoffgases giebt übrigens einen guten Anhaltepunkt für die Quantität von wirklich grauem Roheisen, welches in einem bestimmten Rohmateriale enthalten ist, und dieses Verhalten hat mir, wie schon erwähnt, wesentliche Dienste geleistet.

Die Hauptsache ist, dass man immer Säure von bestimmter Stärke anwendet. Das ist ein Umstand, welchen man bisher bei allen Untersuchungen über die Rückstände, welche Roheisen in Säuren hinterlässt, nicht genug beachtet hat.

Je schwächer die Salzsäure ist, desto grösser ist die Quantität des von einer und derselben Quantität Eisens bleibenden Rückstandes, auch wenn das Eisen Monate lang mit der Säure in Berührung bleibt.

Es giebt jedoch einen Grad der Stärke der Säure, über welchen hinaus der Rückstand von einem und denselben Eisen stets derselbe bleibt. Man muss desshalb nie sehr verdünnte, sondern mehr concentrirte Säure wählen.

Einen Unterschied in den Resultaten führt es ferner herbei, ob die Auflösung in einem offenen Glase, oder in einer Retorte geschieht, deren Schnabel unter Wasser oder Quecksilber getaucht ist.

Bei Untersuchungen obiger Art muss die Atmosphäre immer ausgeschlossen sein. Ich habe desshalb bei mehreren Versuchen um auch die Atmosphäre aus dem Gewölbe der Retorte über der Säure zu vertreiben, die ganze Retorte mit Säure gefüllt, und dieselbe so mit ihrem Schnabel unter Wasser gebracht. Das sich entwickelnde Gas treibt dann sehr rasch die überflüssige Säure in die Wanne über.

Rücksicht ist stets zu nehmen auf die Metalle und Metalloide, welche dem Roheisen noch beigemengt sind, ja diese bilden oft ganz eigenthümliche, unerwartete Verbindungen, deren Entstehen jedoch von gewissen Zufälligkeiten abhängt, über welche wir bis jetzt noch keine sichere Controle besitzen.

Zum Beispiel: Der Rückstand von am reinsten entwickelten, grauen Roheisen besteht, wie schon bemerkt, aus gelatinöser Kieselsäure, einem Kieseloxydul und Graphitschuppen und grauen Körnchen, deren Natur ich nicht mit Bestimmtheit entziffern konnte; ich halte sie, wie schon gesagt, für Silicium. Der graue Rückstand also, die Graphitschuppen wirken immer auf den Magnet, sind

aber mit jenen schon oben erwähnten, kleinen Krystallchen bedeckt, und nehmen gewöhnlich das Centrum jedes gallertartigen Kieselsäurekörnchens ein. Bei mehreren englischen Eisensorten fand ich die Graphitschuppen mitten in gelatinösen Kieselsäureknöllchen mit einem Kranze von hochrothen Körnchen umgeben, welche unter dem Mikroskope Krystallflächen zeigten.

Sie wurden von keinem Reagens angegriffen, blieben unversehrt zurück, nachdem die Kieselsäure durch Kali entfernt worden und scheinen mir Cyanstickstofftitan gewesen zu sein.

Da die Körperchen nur mikroskopisch erscheinen, so war eine weitere Untersuchung nicht möglich.

Ein ander Mal fand ich die Klümpchen gelatinöser Kieselsäure aus deutlich concentrischen Schichten bestehend, die äusserst schön durchscheinend blau, oft ins Violette sich ziehend gefärbt waren; wahrscheinlich rührt auch diese Färbung von Titan her, denn in beiden Eisensorten zeigten sich Spuren von Titan überhaupt.

Ja ich habe in einem Falle sogar einmal Tellurwasserstoff erhalten.

Dass der Schwefel aus dem Roheisen wenigstens grösstentheils als Schwefelwasserstoffgas entweicht, war längst bekannt; dass aber auch ein Theil des Phosphors als Phosphorwasserstoffgas mit dem Wasserstoffgas entweiche, habe ich in der oft citirten Abhandlung nachgewiesen.

Die flüchtigen und überhaupt ins Gebiet der organischen Chemie gehörenden Producte, welche bei Einwirkung von Salzsäure in verschiedenen Graden der Concentration auf Roheisen, das zuerst mit Kalihydrat einmal oder wiederholt geschmolzen wurde, entstehen, sind gleichfalls höchst merkwürdig und einer genaueren Untersuchung werth.

Was ich vor der Hand darüber sagen kann, ist Folgendes:

Diese Producte zerfallen erstens in flüchtige und feste Kohlenwasserstoffverbindungen, welche mit dem sich entwickelnden Wasserstoffgase fortgehen, und zweitens, in

solche, welche bei weissem Roheisen mit Kiesel, Kohle, Eisen, Schwefel, Phosphor verbunden im Rückstande bleiben.

So viel ich ermitteln konnte, scheinen dabei die organischen Kerne Elayl C_4H_4, Aethyl C_4H_5 die wichtigste Rolle zu spielen. In dem Rückstande des weissen Roheisens fand ich C_2H und C_5H.

Wie so leicht veränderlich diese Kohlenwasserstoffproducte im *Status nascens* sind, geht schon daraus hervor, dass selbst die verschiedene Stärke der angewendeten Säure eine bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes hervorruft.

Als ich das schon oft erwähnte Roheisen von dem Masteg-Eisenwerke bei Neath an der Severn mit starker Salzsäure von 1,14 spec. Gew. behandelte, entwickelte sich ein Gas, das unerträglich, wie faulendes Kraut (Selen) roch, und die Luft mit weissen Nebeln erfüllte, während Gas von demselben Eisen das sich bei Berührung mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. entwickelte, kaum einen bemerkbaren Geruch verbreitete.

Fein gepulvertes weisses englisches Roheisen wurde z. B. mit Aetzkali geschmolzen, bis die Entwicklung von Ammoniak vorüber war. Der Rückstand, wohl gewaschen, war schwarz, metallisch, unter dem Mikroskope wie Stahl aussehend. Er löste sich unter Gasentwicklung in Salzsäure. Das entweichende Gas besass einen eigenthümlichen Knoblauchgeruch, ganz wie Schwefeläthyl. Das Kali hatte ungemein viel Kiesel aufgelöst und Eisenoxyd erzeugt.

Ein Theil dieses Rückstandes wurde nun neuerdings mit Aetzkali geschmolzen; es entwickelten sich Anfangs nur Spuren von Ammoniak, später trat ein eigenthümlich ätherischer Geruch, an Steinöl erinnernd, in welchem Kalium aufbewahrt wird, an die Stelle des Ammoniakgeruchs.

Nach dem Auswaschen des Rückstandes blieb graues Pulver zurück, das zusammengeklebt, geschmacklos aber zähe unter den Zähnen war.

Es wurde wieder mit Salzsäure behandelt. Nun blieb ein schwarzer, sehr deutlich schuppiger Rückstand. Nach einigen Tagen waren diese schwarzen Schuppen unter der Flüssigkeit in weisse, mit etwas grauen gemengt, verwandelt.

Der wohlgewaschene und getrocknete Rückstand blieb auch an der Luft weiss. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelte er bei der ersten Einwirkung der Flamme einen Geruch wie Selen. Bei stärkerer Erhitzung stieg ein weisser Rauch empor, der nun sehr angenehm gewürzhaft roch, später etwas an Hoffmann's *liquor anodynus* erinnernd. Der Rückstand hatte sich endlich vollkommen verflüchtigt und auf dem Platinbleche nichts weiter als Spuren von Kieselerde mit Eisenoxyd gefärbt, zurückgelassen.

Oben an dem kältern Theil der Röhre hatte sich eine Flüssigkeit condensirt, die stark und rein sauer wie Phosphorsäure schmeckte. Sie fand sich aus Salzsäure und etwas Phosphorsäure bestehend.

Wir haben hier den interessanten Fall, dass nach Behandlung des Gusseisens mit Kalihydrat und Säure anstatt des schwer zersetzbaren Rückstandes aus Eisen, Kiesel, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, nichts zurückblieb als eine organische Verbindung mit Chlor und etwas Phosphor, die sich zuletzt bei erhöhter Temperatur als eine eigenthümliche Aetherart zum Theil auch als kieselsaures Aethyloxyd verflüchtigte.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Bleioxyd, essigsaures Bleioxyd und essigsaures Kupferoxyd verbinden sich mit dem stinkenden Oel, das sich bei der Auflösung des Roheisens in Salzsäure entwickelte, zu definitiven chemischen Verbindungen, und es lässt sich aus diesen die chemische Zusammensetzung des Oeles wohl ermitteln. Das aus diesen Lösungen entweichende Gas hat den stinkenden Geruch vollkommen verloren und besitzt nur noch Phosphorgeruch. Hat man so viel Gas durch die essigsaure Kupferlösung geleitet, dass Essigsäure frei wird, so nimmt das Gas oft den Geruch von rothen in Essig eingemachten Rüben an. Der Niederschlag in salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehend

ist grau, mit Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber gemengt. Der wohlgewaschene und getrocknete Rückstand von lichtgrauer Farbe entwickelt auf dem Platinbleche erhitzt, sogleich den bekannten stinkenden Geruch des Oeles und wird weiss. Zuletzt bleibt schwarzer Rückstand, der im Dunkeln mit blauer Schwefelflamme verbrennt. Kochender Alkohol mit dem Niederschlag in Berührung färbt sich gelb und nimmt den Geruch des Gases an. Das Gas zuerst durch eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd geleitet, verursacht schwarze Flocken von Schwefelblei, das Oel bleibt aber in der Lösung vollkommen zurück, denn das Gas entweicht nun geruchlos und verändert die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht im Mindesten.

Wird das Gas unmittelbar durch eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet, so überzieht sich die Oberfläche mit einem gelbbraunen Schaume, aber jede in die Luft entweichende Blase verschwindet mit Zurücklassung eines weissen Rauches, der gelbe Schaum enthält das sämmtliche oder den grössten Theil des entwickelten stinkenden Oeles, sämmtlichen Schwefel in Verbindung mit Quecksilber und Quecksilberchlorür.

Lässt man das Gas durch Kalilauge streichen, so zerplatzt ebenfalls jede aus der Lauge auftauchende Blase in der Luft mit einem Rauche, der ganz an in der Luft verbrennendes Phosphorwasserstoffgas erinnert. Der stinkende Geruch des Wasserstoffgases war dabei vollkommen zerstört.

Neutralisirt man die Kalilauge mit Schwefelsäure, so entwickelt sich sogleich der verschwundene nur wenig veränderte stinkende Geruch des aus dem Roheisen entwickelten Wasserstoffgases wieder. Dasselbe ist der Fall, wenn man das salpetersaure Bleioxyd zersetzt.

Leitet man das Gas aus der Kalilauge unmittelbar durch concentrirte Schwefelsäure, so nimmt das entweichende Gas einen moschusartigen Geruch an, entwickelt aber auch hier noch mit der Luft in Berührung kommend, grauen, weissen dichten Rauch.

Wird das Gas unmittelbar aus der Retorte durch con-

centrirte Schwefelsäure geleitet, so nimmt das aus der Schwefelsäure entweichende Gas den Geruch von Steinöl an. Es entwickelt sich zugleich schweflige Säure und noch ein Gas, das eine Lösung von salpetersaurem Blei- und auch Silberoxyd augenblicklich bräunt und dann schwärzt. Zuletzt ist kein anderer Geruch mehr, als der nach schwefliger Säure zu bemerken.

Die Schwefelsäure der Luft ausgesetzt, liess einen braunen Bodensatz fallen und anstatt des Geruchs nach schwefliger Säure stellte sich ein ätherischer Geruch ein, der an Fenchel erinnert, oder an das ätherische Oel der *radix Pyrethri.*

Dasselbe Gas durch Salpetersäure geleitet, färbt die Säure rasch gelb und was entweicht, erinnert durch seinen Geruch an Lavendelöl. Der Phosphor bleibt hier in der Salpetersäure zurück und kann sehr leicht durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt werden.

Das entwickelte Wasserstoffgas in der Glocke endlich mit Chlor in Berührung gebracht, verschwindet beinahe vollkommen, und die Oberfläche des Wassers überzieht sich mit einer seidenartig glänzenden Oelhaut.

Fängt man das Gas über Quecksilber auf, so überzieht sich die Oberfläche desselben zuerst mit einer braunen Haut, die oft zuletzt sammtschwarz wird und grösstentheils aus Schwefelquecksilber besteht. Noch ist mir kein Roheisen unter die Hand gekommen, welches bei dieser Behandlung die Oberfläche des Quecksilbers blank gelassen hätte.

Welch grossen Einfluss der Zutritt der Luft bei der Zersetzung dieser Kohlen-Eisensorten mittelst Salzsäure auf die Eigenschaften der sich bildenden gasförmigen Kohlenwasserstoff-Producte hat, beweist nachfolgendes Experiment.

Gleiche Quantitäten runder Feilenstahl (für die sogenannten Rattenschwänze), wurden — die eine in einer mit einem Sförmigen Rohre verschlossenen Retorte, die andere in einem offenen Glasballon auf die gewöhnliche Weise mit Salzsäure behandelt.

Das aus der verschlossenen Retorte entweichende Gas

hatte den gewöhnlichen stinkenden Geruch — das aus der offenen Retorte entweichende zeigte schwachen Geruch, ja die Lösung in der Retorte mit Wasser verdünnt, nahm zuletzt sogar einen ätherartigen Geruch an. Ich sättigte die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd und behandelte die Lösung hierauf mit Alkohol. Der Alkohol hatte sich gelblich gefärbt. In einem Rohre mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, entwickelte sich ein starker, Ananas ähnlicher Geruch.

Das Gemeng wurde vorsichtig rectificirt mit Chlorcalcium versetzt, der starke Aethergeruch trat nun sehr entschieden hervor.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab:

Kohlenstoff	62,1
Wasserstoff	10,6
Sauerstoff	27,7
	100,4

Leider konnte ich den Versuch nicht mehr wiederholen. Es war überhaupt das erste Mal, dass ich mit so grossen Quantitäten Eisen gearbeitet hatte. Es wäre zu wünschen gewesen, dass alle Experimente mit solchen Quantitäten unternommen worden wären.

Es entwickelt sich die beschriebene Kohlenwasserstoffverbindung mit Wasserstoffgas auch bei Eisen, das sich unter Berührung mit Wasser durch Reibung oxydirt. Wer sich in eine Radstube begiebt, in welcher sich ein grosses Wasserrad auf Zapfenlagern dreht, die statt mit Fett blos mit Wasser nass erhalten werden, dem wird der nie fehlende Geruch dieses stinkenden Wasserstoffgases gewiss nicht entgehen. Ja, ein zartes Organ wird ihn schon dann bemerken, wenn ein polirtes Eisenstück, dessen Oberfläche von Fett rein sein muss, mit schwitzenden Fingern berührt worden ist.

Neben dem Arsenik spielt auch der Stickstoff, aber nur in den weissen Roheisensorten eine eigenthümliche Rolle. Ich habe ihn, wie meine angeführte Abhandlung darthut, in allen englischen weissen Roheisensorten gefunden, so dass ich den Stickstoff gewissermassen als *wesentlichen* Bestandtheil aller weissen Roheisensorten an-

nahm. Nun hat ihn bekanntlich Marchand im Roheisen, welches er untersuchte, nicht gefunden, und ich habe in mehreren deutschen weissen Roheisen auch nur höchstens Spuren davon angetroffen. Dass indessen der Stickstoff bei den Eisensorten, bei welchen ich ihn als vorhanden angab, auch gewiss vorhanden war, dafür kann ich mit eben der Zuverlässigkeit stehen, als für die Gegenwart von Silicium im Roheisen. Ich habe die Versuche zur Nachweisung des Stickstoffes zu oft und nach sehr verschiedenen Methoden und unter zu vielen Gegenversuchen angestellt, um auch nur im Geringsten im Zweifel über das Vorhandensein des Stickstoffes in den von mir untersuchten weissen Roheisensorten zu sein. Es treten also solche Stickstoffverbindungen, wie noch andere merkwürdige, von welchen ich in einer eigenen Abhandlung sprechen werde, nur unter bestimmten Umständen im Roheisen auf.

Wir haben im Verlaufe dieser Mittheilungen mehrmals bemerkt, dass die Quantität des Wasserstoffgases, welches sich entwickelt, wenn der Rückstand des grauen Roheisens mit Ammoniak übergossen wird, nur gering ist im Verhältniss zur Kieselsäure, welche sich nach beendigter Gasentwicklung im Ammoniak aufgelöst hat, und das war ein Hauptgrund, weshalb ich das entwickelte Wasserstoffgas nicht von sich oxydirendem Silicium, sondern Aluminium herleitete. Das Wasserstoffgas ist nach diesen Verhältnissen noch überdiess stets mit einer eigenen flüchtigen organischen Verbindung, welche erst durch den Oxydationsprocess entsteht, verbunden. Der Geruch dieser flüchtigen Verbindung erinnert zwar an den Geruch des Wasserstoffgases, welches sich bei der Behandlung des Roheisens mit Salzsäure entwickelt; allein der Geruch bei der Behandlung mit Ammoniak ist ganz bestimmt verschieden von dem des Wasserstoffgases durch Behandlung mit Salzsäure erhalten. Dieser letzte Geruch ist auch viel variabler, bald an diese oder jene Verbindung, bald an Siegellack, Steinkohlengas, Steinkohlenöl und dergleichen erinnernd.

Um die merkwürdige Beziehung, in welcher die Gasquantitäten zu den Rückständen von grauem und weissem

Roheisen stehen, noch näher zu beleuchten, will ich einige Untersuchungen englischer und deutscher Roheisensorten anführen.

Wir betrachten zuerst schottisches Roheisen mit heisser Luft erblasen. Es war wie gewöhnlich grobkörnig, schwarz, und wurde in der hiesigen v. Maffei'schen Maschinenfabrik als Zusatz zu andern deutschen Roheisensorten für den Guss verwendet.

Es bestand zufolge der Elementar-Analyse aus:

Eisen	92,22
Mangan	0,21
Kiesel	2,23
Aluminium	0,43
Schwefel	0,18
Phosphor	0,25
Graphit	2,45
Kohlenstoff	2,00
	99,97

In der Retorte mit Salzsäure von 1,16 spec. Gew. übergossen, geschah der Angriff sehr rasch, es füllte sich der leere Raum der Retorte mit jenem fettigen, käsigen, zähen, weissgelblichen Schaume, den ich schon früher beschrieben. Der Schnabel der Retorte stand mit einem Woulf'schen Apparate in Verbindung, dessen zweite Flasche mit Kupferchloridauflösung gefüllt war.

In Lösung von essigsaurem Bleioxyd fielen sogleich schwarze glänzende Schuppen nieder, die grösstentheils aus Schwefelblei bestanden.

Das frei entweichende Gas besass stets einen auffallenden Geruch nach Bitumen oder auch verbrennenden Steinkohlen.

Der Rückstand in der Retorte war auf dem Filter unveränderlich. Während des Auswaschens nimmt der weisse, käsige Schaum immer die höchste Stelle im Filter ein. Er ist geschmacklos, und entwickelt, mit Ammoniak übergossen, sehr rasch Wasserstoffgas.

Wird der weisse Schaum abgenommen, so liegt darunter der graue, charakteristische Rückstand, welchen graues Eisen immer zurücklässt.

Trocknet der Rückstand auf dem Filter, so erscheint

er zuletzt ganz grau, ohne dass für das freie Auge eine Ungleichheit in der Färbung bemerkbar wäre.

Wird er mit kochend heissem Wasser anstatt mit kaltem zum Auswaschen übergossen, so schwillt er unter heftigem Zischen auf, das ganze Filter erfüllend, sinkt aber dann wieder zusammen.

Auch dieser Rückstand entwickelt noch Gas, wenn er mit Ammoniak übergossen wird.

Der getrocknete Rückstand verliert die Eigenschaft mit Ammoniok übergossen, Wasserstoffgas zu entwickeln, so weit meine Erfahrungen reichen, in keiner Zeit.

Dieser erste Rückstand, den wir mit A bezeichnen wollen, betrug 11,58 p.C.

Wurde das Eisen mit Salzsäure in einer Schale in gelinder Wärme behandelt, so blieben nur 7,0 p.C. Rückstand.

Der Rückstand A mit concentrirtem Aetzammoniak übergossen, schäumte stark, und das entweichende Wasserstoffgas roch wie geriebenes Siegellack.

8,16 Gran des grauen Rückstandes wurden in einem kleinen, zu diesem Zwecke construirten Apparate mit Ammoniak übergossen, es entwickelten sich bei 760 Mm. Barometerstand und 0° Temperatur 17,16 C.C. trocknes Gas, welche an Gewicht 0,0247 Gran gleich sind.

Dieser Quantität Wasserstoffgas entsprechen 0,1984 Sauerstoffgas, und um Siliciumoxyd zu bilden sind 0,3528 Silicium nöthig, das Aequivalent des Siliciums zu 21,34 genommen, wir erhalten also

O	0,1984
Si	0,3528
$\dddot{\text{Si}}$	0,5512

dagegen erhielten wir nur 0,3727 Kieselsäure.

Nachdem die Gasentwicklung beendigt war, hatte das graue Pulver sein Volumen vielmal vergrössert und ein flockiges Ansehen angenommen. Das Ammoniak war gelbbraun gefärbt und hinterliess bei 60° vorsichtig zur Trockne eingedampft, einen glänzend braunen Rückstand, der 1,05 wog, geglüht aber einen weissen Rückstand von 0,54 Gran Ge-

wicht zurückliess. Diese weissen Rückstände wurden indessen von Alkalien niemals vollständig gelöst. Dasselbe ist der Fall, wenn sie mit gasförmiger Flusssäure behandelt werden.

Der weisse geglühte Rückstand = 0,54 liess 0,19 Thonerde = 0,1037 Aluminium zurück.

Es bliebe also nur 0,35 reine Kieselsäure = 0,161 Si und 0,186 O zurück.

Dieser Sauerstoff enspricht also beinahe dem oben durch das Wasserstoffgas bedingten und wir könnten hier anstatt $\dddot{\text{S}}\text{i}$, bloss Si im Rückstande annehmen.

Denken wir uns hingegen diese 0,35 Si als S̶i, so erhalten wir 0,257, und um diese in Kieselsäure zu verwandeln, brauchen wir bloss 0,093 Sauerstoff, also gerade die Hälfte des dem wirklich entwickelten Wasserstoffquantum entsprechenden Sauerstoffes.

Nehmen wir indessen den Sauerstoff, welchen die gefundene Quantität des Aluminiums bedarf, um in Thonerde verwandelt zu werden, so erhalten wir 0,093 + 0,093 = 0,186 O.

Bei der Behandlung einer gleichen Quantität Rückstandes mit Aetzlauge, treten ganz eigenthümliche Umstände ein, welche nachzuweisen scheinen, dass in diesem Rückstande wirklich zwei von einander verschiedene Metalloide wirksam sind; denn es lassen sich die Zersetzungserscheinungen bei der Behandlung mit Kalilauge in 2 Abtheilungen bringen:

1) In die Zersetzung, welche in der Kälte bei dem blossen Uebergiessen des Rückstandes mit Aetzlauge erfolgt, und

2) in die Zersetzung, welche vor sich geht, wenn die Temperatur des Gemenges im Silbertiegel zum Kochen erhitzt wird.

Im ersten Zersetzungsprocesse hat sich das Aluminium zu oxydiren, im zweiten das Siliciumoxyd in Kieselsäure zu verwandeln.

Z. B. dieselbe Quantität des nämlichen Rückstandes d. i. 8,16 Gran wurde mit Aetzkalilösung in derselben

Weise behandelt, wie die frühere Quantität mit Ammoniak. Es entwickelten sich hier nur 7,24 C.C. Wasserstoffgas = 0,01034 Gran, und diese verlangten 0,0827 Sauerstoff um Wasser zu bilden, also gerade so viel, als wir für das Aluminium brauchten, welches das Kali als Thonerde enthält.

Das entweichende Wasserstoffgas hat bei diesem Rückstand stets einen angenehmen Geruch, an Weingeist, welcher ätherische Oele aufgelöst enthält, erinnernd.

Das Kali hat neben der Thonerde die grösste Quantität Kieselsäure aufgelöst, nämlich 3,98 Gran.

Erhitzen wir nun, nachdem die Gasentwicklung vorüber ist, das Gemenge bis zum Kochen, so entsteht eine Explosion und auch die letzte Quantität Kieselsäure findet sich in der Lösung.

Uebergiesst man den Rückstand in einem Silbertiegel mit Aetzkali, so entwickelt sich der oben genannte, erfrischende Geruch, an in Weingeist gelöste ätherische Oele erinnernd, nur so lange keine höhere Temperatur angewendet wird.

Wird der Silbertiegel während des Aufbrausens jedoch erhitzt, so verschwindet der angenehme Geruch sogleich, es entsteht eine neue zweite, stinkende Kohlenwasserstoffverbindung und zuletzt erfolgt die bekannte Explosion, so dass die Masse aus dem Tiegel geschleudert wird, wenn er nicht geräumig genug ist. Vor der Explosion ist die Masse sehr zähe, nach der Explosion ist das Gemenge plötzlich wasserflüssig, dunkel geworden, jede Spur von Schaum verschwunden.

Mit Wasser verdünnt, lässt die Flüssigkeit Graphit in Flocken und Flittern fallen, und es setzt sich zuletzt eine bräunliche etwas lockere Masse zu Boden.

Die trockne Masse ist bräunlich grau, sich sehr ans Filter hängend, mit Graphitschuppen vermischt, durch Glühen verliert die Masse 33,6 p.C. an organischen Bestandtheilen, und lässt eisenhaltigen Graphit zurück.

Der 8,167 betragende Rückstand bestand demnach aus

Kieselsäure	4,181
Thonerde	0,195
Eisen	0,252
Graphit	1,57
Organische Materie	1,86

Dass Eisen im metallischen Zustande im Rückstand sich befinde, beweist folgender Umstand.

Der durch sorgfältiges Waschen von Kali befreite Rückstand sogleich mit Salzsäure übergossen, beginnt nun wieder Wasserstoffgas zu entwickeln und es bleibt viel gleichsam blossgelegtes Kohlen- und Siliciumeisen zurück.

Lässt man aber die Filter trocken werden, so oxydirt sich das Eisen der porösen Masse sehr rasch, und der Angriff der Säure geht nun äusserst langsam von statten.

Wird endlich der Rückstand, der nach der Behandlung von grauem Eisen bleibt, mit gasförmiger Flusssäure behandelt, so verliert derselbe, auf dem Filter gewaschen, im Durchschnitt wenigstens 60 p.C.

Der Rückstand braust nun, mit Ammoniak übergossen, nicht mehr, verliert aber dennoch durchschnittlich 7,888 p.C.

Es färbt sich indessen hier das Ammoniak braun und hinterlässt durchschnittlich 2 p.C. des grauen Rückstandes als Kieselsäure. Das Ammoniak löst demnach 5,8 p.C. jener Kohlenstoffverbindung auf, welche sich bei Einwirkung von Flusssäure auf das Silicium gebildet hat.

Kehren wir wieder zu unserm oben mit A. bezeichneten Rückstand zurück, der nach der Behandlung mit Salzsäure geblieben ist. Er betrug 11,58.

Nach der Behandlung mit Ammoniak bei 80° getrocknet, betrug sein Gewicht noch 10,04; er hatte also 1,54 durch das Ammoniak verloren.

Die Ammoniaklösung B. abgedampft und bei 80° getrocknet, liess indessen nur 0,89 Rückstand; es war demnach 0,65 einer flüchtigen Verbindung bei 80° verloren gegangen.

Der Ammoniakrückstand geglüht, verlor noch weitere

0,181, während die sich verflüchtigende organische Ammoniakverbindung unter Verbreitung eines weissen Rauches auf ähnliche Weise wie sich verflüchtigender Salmiak entwich.

Der mit Ammoniak behandelte Rückstand A von **10,04** Gewicht geglüht, wog nach dem Glühen nur noch **9,24**, er hatte also durch Glühen **1,63** verloren.

Aus diesem geglühten Rückstande zog Salzsäure das Eisenoxyd und liess Kieselsäure mit Graphitschuppen zurück. Nachdem die Kieselsäure mit Kalihydrat entfernt war, blieben **3,21** Gran Graphitschuppen zurück.

Wird der mit Ammoniak behandelte Rückstand A ohne vorher geglüht worden zu sein, mit Kalilauge behandelt, so bleibt immer eine bräunlichgraue organische Verbindung zurück, die doch zuletzt durch Glühen zerstört werden muss, wenn man alle Kieselsäure und alles Eisen aus derselben erhalten will.

Der Rückstand des grobkörnigen schottischen Eisens, der nach Behandlung mit Salzsäure bei Ausschluss der Luft zurückblieb, bestand also aus

	Eisen	4,09
	Kieselsäure	1,94
	Graphit	3,22
	Kieseloxyd	0,31
Ammoniakauszug	Aluminium	0,13
		0,18
	Organische Verbindung	1,45
		0,26
		11,32

Wir haben schon gesehen, dass dasselbe Eisen in einer *offenen Schale* mit derselben Quantität Salzsäure behandelt, anstatt **11,58** nur 7 p.C. Rückstand lässt.

Dieser Rückstand hat nun eine andere proportionale Zusammensetzung, als derjenige, bei welchem die Auflösung unter Abschluss der Atmosphäre vor sich ging.

Er hat nämlich alles Eisen verloren, also an die Salzsäure abgegeben und nur Kiesel, Aluminium und Kohlenwasserstoff bleiben zurück.

Der Rückstand bestand nämlich aus:

Graphitschuppen	2,840
Kieselsäure	0,864
Siliciumoxydul	1,707
Aluminium	0,442
Quellsäure und Phosphorsäure	1,693

Das Ammoniak zog aus demselben eine viel grössere Quantität Kieselsäure, nämlich aus 7,0 p.C. Rückstand 2,75, und geglüht 2,55; ein neuer Beweis, dass der Kiesel hier mit dem Eisen direct in Verbindung stand, und frei geworden ist, nachdem das Eisen entfernt war.

Dass die Wasserstoffgasentwicklung nicht allein vom Siliciumoxyd herrühren könne, beweist der Umstand, dass das Quantum des sich entwickelnden Wasserstoffgases im umgekehrten Verhältnisse zur Kieselsäure und im geraden Verhältnisse zur Thonerde zu stehen scheint, welche das Ammoniak aufgelöst enthält.

Eine mehr kleinkörnige Varietät schottischen Roheisens, in derselben Weise wie das grosskörnige behandelt, gab, wenn in offner Schale gelöst A 6,53 p.C. Rückstand, bei Abschluss von Luft B 9,256 p.C.

Der Rückstand B entwickelte mit Ammoniak nahezu die doppelte Quantität Wasserstoffgas, als der Rückstand A, obwohl das, was das Ammoniak im Rückstand B aufgelöst hatte, 1,19 betrug, während das Ammoniak von Rückstand A 1,4 zurückliess.

Dagegen enthielt der Rückstand von B, welcher so viel Wasserstoffgas entwickelte, 0,23 Thonerde, während der viel grössere Rückstand A nur 0,136 Thonerde zurückliess. Die Wasserstoffgasentwicklung steht also im geraden Verhältnisse mit der von der Ammoniaklösung zurückbleibenden Thonerde.

	Offen. A	Verschlossen. B
Rückstand	6,53	9,25
Ammoniakrückstand	1,389	1,190
Dieser bestand aus:		
Kieselsäure	1,25	0,5717
Thonerde	0,136	0,2329

Der Ammoniakrückstand reagirt nach dem Abdampfen immer sauer, er enthält neben Quellsäure auch zugleich

Phosphorsäure, wenn Phosphor im Eisen vorhanden war. Beim schottischen Eisen war dieser Ammoniakrückstand braun glänzend, eine gummiähnliche Masse bildend, welche an der Luft Feuchtigkeit an sich zog. Die Säure liess sich durch Waschen leicht von der rückständigen Kiesel- und Thonerde entfernen.

Die durch Waschen entfernte Säure war von Quell-säure braun gefärbt. Man mag die Säure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia oder mittelst Chlorcalcium fällen, der Niederschlag erhält immer eine bräunliche Färbung.

Um hier das Gesagte noch durch einige Beispiele zu erläutern, will ich die Analysen von vier deutschen und österreichischen Roheisensorten folgen lsssen.

Die Roheisensorten sind:

1) Graues Roheisen aus der Glanz'schen Eisengiesserei Maria-Zell in Steiermark.

2) Gaares Roheisen von Vordernberg beim Anlassen des Hohofens erblassen.

3) Halbirtes Roheisen von Vordernberg.

4) Spiegeleisen.

5) Kleinluckiges Eisen.

6) Grossluckiges Eisen.

7) Adoucirtes Eisen.

8) Englischer Stahl.

9) Verbranntes Eisen.

Ziemlich feinkörniges Roheisen von Maria-Zell.

Ein Specimen A mit Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in der Retorte behandelt, liess nach 6 Tagen 8,49 p.C. Rückstand.

Ein zweites B mit verdünnter Salzsäure übergossen. Die Gasentwicklung dauerte 14 Tage. Es blieben 9,82 p.C. Rückstand.

In der Wärme bloss im bedeckten Glase behandelt, liess das Eisen 6,51 p.C. Rückstand.

Der Rückstand von A mit Ammoniak behandelt, gab 16,6, der Rückstand B 8,52 C.C. Gas.

Dieses Verhalten beweist wieder, wie sehr die beschriebenen Resultate von einer bestimmten Concentration der Säure abhängen.

Das Ammoniak hatte im Rückstand A Kieselsäure mit Thonerde aufgelöst 13 p.C.

Im Rückstande B nur 4,45 p.C.

Die Elementaranalyse des Roheisens gab:

Fe	93,000
Mn	1,190
Si	0,973
Al	0,100
P	0,175
C	2,000
(Graphit) C u. Si	2,540
	99,978

Graues, grobkörniges Roheisen von Vordernberg.

Man kann dieses Hohofenproduct, das beim Anlassen des Hohofens mittelst Holzkohlen aus dem reinsten Spatheisenstein erblasen wurde, als das Urbild grauen Roheisens in seiner reinsten Form ansehen, und es dem französischen grauen Roheisen von Vienne gegenüber stellen, das mittelst heisser Luft erblasen worden.

Das Roheisen war grobkörnig von dunkler, grauer, saftig glänzender Farbe, und ungemein zähe.

In der Retorte auf die gewöhnliche Weise behandelt, wurde es rasch von der Säure angegriffen, die Auflösung von 90 Gran war in einem Tage beendet. Es entstand nicht der gewöhnliche weisse, käsige Schaum bei der Auflösung, ja der Rückstand schwamm ganz in Form der Eisenstücke in der durchsichtigen Flüssigkeit. Der Rückstand betrug 6,188 p.C., brauste mit Ammoniak auf dem Filter übergossen, sehr stark, trotz Mangel an käsigem Schaum. Nachdem das Aufbrausen vorüber war, wurde der Rückstand gewaschen und getrocknet. Er hatte nur 1,05 p.C. verloren.

Mit Kalilauge zum Kochen gebracht, erfolgte unerwartet wieder die bekannte Explosion, so dass ein Theil aus dem Tiegel lief.

Es zerfiel desshalb auch hier wieder die Zersetzung

in zwei Perioden, von welchen die erste durch das Ammoniak, die zweite durch Aetzkali herbeigeführt wurde.

Die ammoniakalische, braune Lösung wurde nun vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war glänzend braun. Er hatte sich durch Zusammenziehen in dicht aneinander liegende zarte Fädchen zertheilt, so dass der Rückstand der Fahne einer Vogelfeder glich.

Er reagirte sauer, und wurde desshalb mit Wasser gewaschen. Der Rückstand von seidenartigem Ansehen war noch immer bräunlichgelb. Er betrug 10,7 p.C. Nach dem Glühen blieben nur 8 p.C. Diese mit Salzsäure ausgekocht, liessen 4,1 p.C. Kieselerde mit Thonerde, die noch immer einen Stich ins Gelbliche besass, und sich ebenfalls nicht vollkommen in Natronlauge auflöste.

Das Wasser, mittelst welchem der fadenartige Rückstand gewaschen worden, wurde eingedampft. Der braune Rückstand geglüht, wurde schwarz und war äusserst schwierig weiss zu brennen. Salzsäure löste Thonerde aus diesem faserigen Rückstande, der aber durch Ammoniak gefällt, immer wieder eine bräunliche Farbe annahm. Der Ammoniakrückstand hinterliess endlich nach längerem Glühen einen unwägbaren Antheil weisser Kieselerde.

Es wurde nun eine neue Quantität desselben Roheisens in einem bedeckten Glase gelöst.

Der Rückstand war auch hier wieder viel geringer als im verschlossenen Glase; er betrug nämlich nur 4,58 p.C. A.

Das Ammoniak löste 1,77 davon auf, der Rückstand A hatte aber nur 1,17, es musste demnach entweder der Rückstand A oder die Ammoniaklösung 0,6 als einen fremden Bestandtheil aufgenommen haben. Wir haben hier nur 2 fremde Bestandtheile im Auge zu behalten, entweder den Sauerstoff der Luft, oder das Ammoniak selbst, und die weitere Analyse ergab, dass wir es in dieser Beziehung mit dem Ammoniak und dem Sauerstoff in der That zu thun haben.

Auch der Rückstand A mit Ammoniak übergossen, geht, nachdem die Gasentwicklung vorüber ist, durch Vermittlung seines Kohlenstoffes mit dem Ammoniak eine

dauernde Verbindung ein, denn nachdem er bei 80° getrocknet wurde, entwickelte sich bei gesteigerter Hitze ein brenzlicher Geruch wie Tabakrauch, der sogar die Augen angriff.

Allein diese organische, stickstoffhaltige Verbindung betrug nur 0,212.

Der mit A ausgezogene Rückstand = 3,41 (auf 100 Th.) Roheisen bestand aus

0,478	$\dddot{\mathrm{Si}}$
2,280	Graphit
0,440	Eisen und Manganoxyd
0,212	organische Materie
3,410	Rückstand mit Ammoniak ausgezogen.

Wenn wir uns auch Kieselsäure, Eisen- und Manganoxyd im metallischen Zustand im Rückstande denken, so erfordern diese höchstens 0,4 Sauerstoff um in den oxydirten Zustand versetzt zu werden, denn der in den 0,212 aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Verbindung enthaltene Sauerstoff kann nur sehr wenig betragen.

Den grössten Theil der Gewichtszunahme finden wir demnach im Rückstand B, welchen das verdampfte Ammoniak zurückliess.

Der Rückstand bei 80° getrocknet, gab mit Kupferoxyd verbrannt:

		Mischungsgewicht.
C	= 46,298	= 24
H	= 4,812	= 15
O	= 48,872	= 19
	99,982	

Bei höherer Temperatur entwichen 8,64 Wasser, und wir erhalten:

$$C = 24$$
$$H = 12$$
$$O = 16$$
$$Si = 3$$

Eine Formel, die der Zusammensetzung der wasserhaltigen Quellsäure nach Mulder entspricht.

Ammoniakrückstand von 1,77 auf 100 Roheisen

sser von löslichen Bestandtheilen befreit, wog

nur noch 1,18 und hinterliess gelbliche, federige Kieselsäure, die geglüht nur 0,944 wog, und weiss war. Aber auch sie löste sich nicht in kohlensaurem Natron und hinterliess noch immer Thonerde, die sogar einen Stich ins Bräunliche hatte.

In 1,77 getrocknetem Ammoniakrückstand sind demnach nur 0,777 $\dddot{Si}$ und 0,167 Thonerde vorhanden, wobei der einen 0,412, der anderen 0,078 Sauerstoff entsprachen; die übrigen 0,83 gehören dem Wasser und dem Kohlenwasserstoff in der Thonerde an. Interessant ist ferner, dass der Sauerstoff der Kieselsäure beinahe dem Sauerstoff der Kohlenwasserstoff-Verbindung gleich ist, der 0,4 beträgt.

Somit wäre denn die Identität der in Rede stehenden Kohlenwasserstoff-Verbindung mit dem sogenannten Humin und der Quellsäure wenigstens im vorliegenden Falle hinreichend nachgewiesen.

Welch fruchtbares Erdreich der Rückstand des von Salzsäure zersetzten Roheisens bilde, habe ich schon in meiner oft erwähnten englischen Abhandlung angeführt. Es waren nämlich im Halse einer Retorte, in welcher ich weissgraues Roheisen mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzte, um das entwickelte Wasserstoffgas zu untersuchen, einige Körnchen Roheisen hängen geblieben. Die Retorte war mit einem Woulf'schen Apparate verbunden. Als nach 3 Tagen die Zersetzung beendigt war, waren auch die Eisenkörnchen im Halse der Retorte zersetzt, in eine schwarzgrüne, moderartige Masse zerfallen und mit dem Glase fest verbunden. Bei genauer Betrachtung fand ich jedes Körnchen mit einer zarten Vegetation bedeckt, die sich unter dem Mikroskop als ein Laubmoos zu erkennen gab. Die Pflänzchen waren grün und die wurstförmig eingeschnürte beinahe zu einem völligen Ring um- und zurückgebogene Kapsel ockergelb. Bald wurde jedoch an der Luft die ganze Pflanze gelblich, wie gefirnisst glänzend. Die Kapsel öffnete sich, gedrückt, an der Seite, das Laubmoos scheint desshalb zu den *Andreen* zu gehören.

Diese Pflänzchen, höchstens $\frac{3}{4}$ englische Linien hoch, hatten sich innerhalb eines Tages in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff und Salzsäure enthaltendem Wasserstoffgase in aller Ueppigkeit entwickelt.

Wir gehen nun zur Betrachtung eines halbirten Roheisens über.

In die eisenschwarze blätterig strahlige Grundmasse war das sehr feine körnige weisse Roheisen eingemengt, so dass wir die Masse aus halb grauem, halb weissen Roheisen zusammengesetzt annehmen können.

Die Auflösung unter derselben Bedingung geschah ruhig. Der Rückstand blieb immer als schweres, schwarzes Pulver auf dem Boden der Retorte.

Hier trat schon der ganz eigenthümliche Charakter des weissen Gusseisens bedeutend hervor. Der Rückstand war, wie diess bei jedem weissen Roheisen der Fall ist, anstatt grau, *braun* und betrug 14,78 p.C.

Ein zweites charakteristisches Merkmal stellte sich auch hier ein:

Der Rückstand gewinnt durch Glühen stets an Gewicht. Die 14,78 p.C. des Rückstandes wogen nach dem Glühen 15,632, hatten also an Gewicht zugenommen um 0,852 und waren roth geworden.

Der rothe Rückstand mit Salzsäure behandelt, liess Graphit zurück, der aber matt und erdig aussah und *alles Glanzes entbehrte, welchen reiner Graphit zeigt.* Durch Glühen im Platintiegel wurde der schwarze Rückstand grau, er wog nur noch 1,098.

Die graue Graphitmasse von erdigem Ansehen war also offenbar grösstentheils zersetzt, es hatte sich Kieselsäure abgeschieden, daher die graue Farbe des geglühten Rückstandes.

Ich versuchte hierauf, die Kieselerde mit Aetzkali wegzunehmen. Das Aetzkali hatte 0,488 Kieselsäure aufgenommen, allein der Rückstand war noch immer flockig, nicht an Graphitschuppen erinnernd.

Der Rückstand wurde desshalb neuerdings mit Salzsäure behandelt, und nun erst blieben glänzende Graphitschuppen 0,415 zurück.

Die Säure hatte wieder Eisenoxyd und Thonerde aufgelöst.

Dieser Theil des Rückstandes bestand demnach aus

0,195	Eisen
0,258	Silicium
0,415	Graphit
0,216	Kohlenstoff
0,983	

Der ganze Rückstand war demnach zusammengesetzt aus

10,3139	Eisen
0,258	Silicium
0,415	Graphit
1,870	Kohlenstoff
0,070	Wasserstoff
1,440	Sauerstoff
0,113	Wasser
14,480	

Der Augenschein lehrte hier sogar, dass der Kiesel mit Kohlenstoff verbunden war. Das dunkelschwarze Pulver, das erst durch starkes Glühen zersetzt wird, besteht nur aus Kiesel und Kohlenstoff und es ist eine Frage, ob nicht der endlich zurückbleibende Graphit selbst eine Modification dieses Kohlenstoff-Kiesels ist, wie wir später sehen werden.

Von nun an haben wir es noch entschieden mit den Erscheinungen zu thun, unter welchen sich das weisse Roheisen mit Salzsäure zersetzt.

Gaares Eisen von Vordernberg.

In derselben Weise, wie die übrigen Roheisensorten mit Salzsäure behandelt, blieben 42,68 p.C. bräunlicher Rückstand.

Nach dem ersten Glühen und der folgenden Behandlung mit Salzsäure blieben noch 9,07 p.C. Beim zweiten Glühen geschah die Verbrennung abermals mit Flamme.

Beim anfangenden Glühen enstand eine ziemlich lebhafte Flamme. Nach dem Erkalten hatte der dunkelrothe Rückstand um 0,87 p.C. zugenommen. Mit Salzsäure behandelt, liess der Rückstand zuletzt schwarzes Kohlenstoffsilicium, das sich zuletzt in weisse Kieselsäure verwandelte.

Die elementare Zusammensetzung war folgende:

Eisen	94,99
Mangan	0,99
Kiesel	0,15
Kohlenstoff	3,72
	99,85

Vordernberger grossluckiges Eisen.

Liess 38,3 p.C. Rückstand. Nach dem ersten Glühen hatte es an Gewicht zugenommen um 1,166. Während des Glühens schwebte über dem Pulver eine schwache blaue Flamme, der erkaltete Rückstand war wie gewöhnlich roth. Mit Salzsäure behandelt hinterliess er ebenfalls 2,38 schwarzes Pulver mit etwas braun gefärbten Klümpchen gemengt, das nach starkem Glühen 0,156 verloren hatte und wieder roth erschien.

Mit Salzsäure behandelt und neuerdings geglüht, blieb weisse Kieselerde 0,17 zurück.

Die elementare Zusammensetzung dieses grossluckigen Eisens fand sich wie folgt:

Eisen	95,00
Mangan	0,85
Kiesel	0,09
Kohlenstoff	3,47
Verlust	0,59
	100,00

Kleinluckiges Eisen.

Das entweichende Wasserstoffgas war am wenigsten übelriechend, es hatte ganz denselben Geruch, welchen man bemerkt, wenn man in die Radstube einer Mühle tritt, wo die Grindelzapfen in Wasserpfannen laufen.

Das Gas, durch Chlorkalklösung geleitet, nahm einen ätherischen Geruch an, der rohem Steinöl ganz ähnlich war.

Nach vollendeter Einwirkung der Säure blieben 42,14 p.C. Rückstand, der durch Glühen 0,513 gewann und roth wurde. Nach der Behandlung mit Salzsäure blieb wie gewöhnlich schwarzer Rückstand 12,35, und dieser zeigte nach den Glühen die bedeutende Zunahme von 1,7 p.C. Nach einer Behandlung mit Salzsäure blieben nur noch

0,213 leichte, schwarze Kohle zurück, die ohne allen Rückstand verbrannte.

Der dritte Rückstand besteht nur aus wirklichem Kohlenstoffeisen mit sehr wenig Kiesel.

Die elementare Analyse ergab:

Eisen	96,132
Mangan	0,221
Kiesel	0,533
Kohlenstoff	2,902
Verlust	0,212
	100,00

Englischer Gussstahl

zu Rasiermesserstäben gehämmert.

In der Retorte auf gleiche Weise behandelt, liess er 2,5 p.C. graubraunen Rückstand, der sich auf dem Filter während des Trocknens braun färbte.

Während des Glühens spielte eine blaue Flamme über der Mitte der Masse. Nach dem Erkalten war der Rückstand wie gewöhnlich roth geworden.

Der Rückstand mit Salzsäure behandelt, hinterliess gallertartige Kieselsäure mit schwarzem Kohlenstoffkiesel gemengt, der nach Entfernung der gallertartigen Kieselsäure sehr schwierig verbrannte.

Wir stossen hier beim Gussstahl auf die merkwürdige Erscheinung, dass nach dem Kochen des geglühten Rückstandes mit Salzsäure gallertartige Kieselsäure zurückblieb, wie beim grauen Roheisen, zugleich aber auch das gewöhnliche Kohlenstoffsilicium des weissen Roheisens, wodurch sich der Stahl, wie ich schon in meinem frühern Aufsatze bemerkte, ebenso vom weissen Roheisen wie vom grauen unterscheidet, obwohl er dem weissen Roheisen sehr nahe steht. Was die Salzsäure aus dem Rückstande aufgelöst hatte, sowohl als die Auflösung der übrigen Stahlmasse, färbte sich mit Schwefelwasserstoffgas trübe dunkelbraun.

Der Niederschlag bestand aus Arsenik, Kupfer und Schwefel. Die elementare Zusammensetzung dieses G stahles fand sich wie folgt:

Eisen	98,357
Mangan	0,024
Kupfer	0,066
Kiesel	0,215
Arsenik	0,007
Kohlenstoff	1,273
Verlust	0,058
	100,000

Adoucirtes Roheisen.

Stücke eines in den Handel gebrachten Rasiermessers.

Bei der Auflösung dieses stahlartigen adoucirten Roheisens zeigten sich ganz eigenthümliche Erscheinungen, je nachdem das stahlartige Roheisen gehärtet oder angelassen war.

Angelassenes Roheisen dieser Art hinterliess nur 0,432 p.C. dunkelbraunen Rückstand. Nach dem Glühen dieses Rückstandes blieben 0,02 p.C. Blättchen von schneeweisser Kieselsäure zurück mit Spuren von Eisenoxyd.

Gehärtetes, adoucirtes Roheisen hinterliess unter obigen Umständen nur Spuren von Kieselsäure.

Der gesammte Kohlenstoff war also als Kohlenwasserstoff fortgegangen. Der grösste Theil des Siliciums war als Kieselsäure gleichfalls in die Lösung übergegangen.

Die Elementaranalyse gab:

Eisen	98,220
Mangan	Spur
Kiesel	0,182
Kohle	1,523
	99,925

Durch Umschmieden dieses Stahls sank der Kohlenstoffgehalt bis auf 0,75 p.C. herab, und der Stahl erwies sich trotz dieses Verlustes noch immer brauchbar.

Wir kommen nun zu einer charakteristisch ausgezeichneten Gattung des weissen Roheisens zum Spiegeleisen.

Das reinste Spiegeleisen ist wieder das Vordernberger. Es war sehr zartblättrig. Die Blätter hatten einen sehr lebhaften, beinahe an Silber erinnernden Glanz.

Diese Art von Roheisen wird von Salzsäure in der Kälte nur schwierig angegriffen. In der Wärme hingegen geht die Auflösung leicht vor sich und es bleibt ein schwarzer Rückstand in grossen Flocken zurück, die nahezu so leicht sind als die Flüssigkeit selber, in welcher sie schwimmen.

Dagegen geht bei der Behandlung mit Säure der grösste Theil des Kiesels als *Kieselsäure* in die Lösung, ein Umstand, der bei der Behandlung des grauen Roheisens gerade im umgekehrten Verhältnisse stattfindet. Es geht nämlich beim grauen Gusseisen nur wenig Kiesel als Kieselsäure in die Lösung, der grösste Theil bleibt im Rückstande.

Das Vordernberger Spiegeleisen liess 26,39 p.C. Rückstand. Von diesem blieben mit Salzsäure erhitzt nur 0,29 brauner Rückstand, der geglüht 0,07 Kieselsäure gab. Diese Quantität Kieselsäure erschien überaus gering. Beim weitern Verfolge der Analyse ergab sich jedoch, dass in diesem Falle der grösste Theil des Kiesels als Kieselsäure in die Eisen- und Manganlösung übergegangen war. Die Eisen- und Manganlösung enthielt nämlich noch 0,85 p.C.

Die Elementaranalyse gab:

Eisen	93,180
Mangan	2,234
Kiesel	0,433
Kohle	3,746
Verlust	0,407
	100,000

Eine andere Art von Roheisen aus dem Norden, vielleicht aus dem Siegenschen in stark entwickelten Blättern wurde nun untersucht. Der Glanz dieser Blätter war matt und mehr ins Eisengraue ziehend. Nach der gewöhnlichen Weise in der Retorte behandelt blieben 39,916 p.C. Rückstand. Nach dem ersten Glühen hatte der Rückstand 0,105 an Gewicht zugenommen.

Der Rückstand war rothbraun geworden, wurde von Säure nur schwierig angegriffen und hinterliess 17,11 schwarzen Rückstand. Dieser neuerdings mit Säure behandelt, hinterliess 2,526 schwarzen Rückstand. Neuerdings geglüht, hatte er nicht mehr an Gewicht zugenom-

men, sondern 0,36 an Gewicht verloren, war jedoch nach dem Glühen wieder rothbraun.

Dieser wieder mit Säure behandelt, liess endlich 0,4 graue Kieselerde. Mit gasförmiger Flusssäure behandelt, blieb eine unwägbare Menge eines mattgrauen Pulvers zurück, das unter dem Mikroskope in Schüppchen erschien und durch Glühen vor dem Löthrohr zuletzt vollkommen weiss wurde.

Die Kieselsäure verrieth Spuren von Titanoxyd.

Die Lösung der Chloride mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, färbte sich sogleich braun und gab einen Niederschlag, der aus Schwefel, Schwefelkupfer und Schwefelzinn bestand.

Die Elementaranalyse gab folgende Zusammensetzung:

Eisen	89,4715
Mangan	0,0038
Kiesel	0,3412
Kupfer	0,1665
Zinn	0,1169
Kohlenstoff	5,5012
Verlust	0,3989
	100,0000

Das weisse Roheisen enthält zwar die gewöhnliche Quantität Kohlenstoff, welche grösser als die des grauen Roheisens ist, dagegen enthält das Vordernberger Spiegeleisen, das reinste aller Roheisensorten nur 3,746 p.C. Kohlenstoff, also weniger als alle die grauen Roheisensorten. Ein schlagender Beweis, dass das weisse Roheisen sich nicht immer durch einen grossen Gehalt an Kohlenstoff von dem grauen unterscheide.

Es können demnach nur die eigenthümlichen speciellen Verbindungen, in welchen sich die Bestandtheile des Roheisens unter sich zu Gruppen vereinigen, die Ursache sein, welche bald graues, bald weisses Roheisen bildet.

Die Hauptursache der eigenthümlichen Zusammensetzung des grauen Roheisens soll nach der gegenwärtig allgemein angenommenen Theorie der Graphit bilden, welcher dem grauen Roheisen blos *mechanisch* eingemengt war.

Als Beweis wird angenommen, dass der Graphit als solcher nach der Behandlung des grauen Roheisens mit Säuren und Alkalien zurückbleibe. Allein der Glaube,

dass alle, selbst einfachen Stoffe, welche nach der Auflösung zusammengesetzter Körper in Säuren als unlöslich zurückbleiben, sich in demselben Zustande in der ursprünglichen chemischen Verbindung gefunden haben müssen, in welcher sie unlöslich zurückbleiben, kann nur darin seinen Grund haben, dass der directen Beobachtung des Chemikers blos der Anfang und das Ende seiner Zersetzungsprocesse zugänglich ist. Gerade die wichtigsten Vorgänge, welche den Anfang und das Ende dieser chemischen Operationen mit einander verknüpfen, entziehen sich natürlich der unmittelbaren Beobachtung, und man kann über diese Vorgänge nur durch Induction zu einer gewissen, wahrscheinlichen Theorie gelangen.

Wenn sogenannter einaxiger Glimmer durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, so bleibt die Kieselerde, und zwar ganz in der Gestalt der unzersetzten Glimmerblättchen zurück. Hier hat die zurückbleibende Kieselsäure scheinbar ganz die Gestalt der ursprünglichen Verbindung behalten, wovon sie einen Theil ausmachte. Unmöglich kann aber die Kieselerde, die wasserhaltig noch ein Continuum bildet, in welchem Molekül an Molekül hängt, sich in demselben Zustande im Glimmer befunden haben, denn es bliebe dann nach der Molekular-Theorie kein Platz für Thonerde, Bittererde, Kali, die bekanntlich mit einander die grössere Hälfte dieses Minerals ausmachen. Aber auch pulverförmig sich während der Auflösung einer chemischen Verbindung abscheidende Körper können sich in der chemischen Verbindung nicht in der Form befunden haben, in welcher sie unlöslich zurückblieben, denn auch da besitzen die einzelnen Körper noch immer einen messbaren Durchmesser, der natürlich verschwindet, sobald sie sich mit einem andern Körper verbinden. Schon die Grösse der einzelnen Partikelchen aus ihren Lösungen gefällter Metalle hängt bekanntlich innerhalb gewisser Grenzen von den Umständen ab, unter welchen diese Fällung geschah. Die Lehre vom *Status nascens* hat da ihren Ursprung genommen. Allein dieser Name sagt weit mehr als man gewöhnlich darunter zu verstehen pflegt.

Die Vorgänge bei den organischen Verbindungen und Umsetzungen, Substitutionen nöthigten den Chemiker weit mehr auf diesem Wege der Induction sich sein System zu bilden, als diess bei der anorganischen Chemie der Fall war; allein alle diese Versuche können bloss als Anfänge zu einer neuen philosophisch begründeten chemischen Theorie betrachtet werden, zu welcher uns die täglich sich mehrenden neuen Erfahrungen drängen, für welche auch die antiphlogistische Chemie keine zureichende Erklärung mehr besitzt.

Der Graphit soll sich in der Form, in welcher er nach der Auflösung des grauen Roheisens zurückbleibt, nicht nur im Roheisen befinden, ja er soll dem grauen Roheisen alle seine bekannten Eigenschaften mittheilen.

Betrachtet man die Sache genau, so wird man auf die Frage: wie ist eine solche gleichsam mechanische Wirkung des nach der Auflösung des Eisens zurückbleibenden Graphits möglich? — keine genügende Antwort erhalten können.

Der Graphit scheidet sich immer in Schuppen aus der Verbindung. Diese Schuppen haben eine selbst mit freiem Auge zu erkennende Ausdehnung, und zwar nur eine hervorragende nach zwei Dimensionen, während sie einem nach 3 Dimensionen im Raume entwickelten Körper alle seine physischen und chemischen Eigenschaften mittheilen sollen.

Wir können uns die mechanische Verbindung einer Fläche mit einem nach 3 Dimensionen im Raume ausgedehnten Körper und speciell hier den blättrigen Graphit im körnigen weissen Roheisen nur auf diese Art denken, dass entweder das weisse Roheisen in Körnern auf den Graphitblättchen abgelagert ist, oder dass die Graphitblättchen die Körner des weissen Roheisens umhüllen.

Der erste Fall ist nicht denkbar, da das weisse Roheisen weder durchsichtig, noch durchscheinend ist. Das weisse Roheisen müsste also immer die Graphitblättchen verdecken und die weisse Farbe des weissen Roheisens die allein vorherrschende sein.

Die stärkste (600malige) Vergrösserung unter dem Mikroskope, bei günstigem Lichte, zeigt uns indessen sowohl an dem grauen Roheisen als an den Graphitschuppen eine vollkommene Homogenität in den einzelnen Körnern.

Denken wir uns im zweiten Fall die kleinsten Eisentheilchen des weissen Roheisens von den Graphitblättchen umhüllt, so würde zwar das unverletzte weisse Roheisen die ursprüngliche Farbe des grauen Roheisens, des Graphites nämlich, zeigen, allein beim Zerreiben des grauen Roheisens müsste dieses sogleich seine schwarzgraue Farbe verlieren und immer weisser werden, je mehr es zerkleinert wird, da nur die Oberfläche der Roheisenkörnchen schwarz gefärbt sein könnte, da noch überdiess die Menge des Graphits nur etwa den 27. Theil des Eisenquantums beträgt. Bekanntlich kann man aber das graue Roheisen in das feinste Pulver verwandeln oder alkoholisiren, und es verliert seine schwarzgraue Farbe nie, ja es nimmt eher einen dunkleren Ton an.

Denken wir uns aber die Atome des Graphits anstatt in blattförmigen Aggregaten gleichförmig unter die Atome des weissen Roheisens vertheilt, — so müsste sich der Graphit bei der Behandlung des grauen Roheisens mit Salzsäure als ein unfühlbares Pulver abscheiden.

Nimmt aber der Graphit im Zustande der feinsten Vertheilung während seiner Trennung vom weissen Roheisen die Form von selbst mit freiem Auge erkennbaren Blättern und Schuppen an, dann tritt er in anderer Gestalt auf, als er sich im Roheisen befand, d. h. er ist nicht mehr rein mechanisch ausgeschieden, als unlöslich zurückbleibend, sondern ein neues Product durch chemische Einflüsse im Augenblick seines Selbstständigwerdens hervorgerufen.

Dass der Graphit sich im Roheisen in anderer Gestalt befinden müsse, als er nach der Zersetzung des Roheisens durch Säuren zurückbleibt, oder als er sich aus schwarzem Roheisen beim Erstarren desselben von selbst ausscheidet, das beweist unter anderm auch die veränderliche Quantität dieses schuppigen Graphits, welcher nach Behandlung des Roheisens mit Säuren zurückbleibt, je nachdem man

das Verfahren zum Ausscheiden des Graphits aus einem und demselben Roheisen modificirt.

Ich will hier nur als Beispiel das in diesem Aufsatze so oft besprochene graue schottische Roheisen anführen.

Dasselbe Roheisen mit Königswasser behandelt, liess Graphit 2,45 p.C., mit Salzsäure offen in einer Schale behandelt 2,846, in der Retorte, die mit einem Woulf'schen Apparate in Verbindung stand 3,21.

Graphit aus dem Rückstande, der zur Bestimmung des sich entwickelnden Gases mit Kali behandelt worden war, 2,22 p.C., von diesem zu demselben Zwecke mit Ammoniak behandelten Rückstande blieben 1,32.

Diese Erfahrungen beweisen schon, dass der Graphit vor seinem letzten Auftreten, in welchem er weder von Säuren noch Alkalien angegriffen wird, viel empfindlicher gegen Reagentien und selbst gegen erhöhte Temperatur sich erweise.

Ein anderes, merkwürdiges, hierher sich beziehendes Experiment habe ich vor 25 Jahren in der oft erwähnten Abhandlung*) angeführt, von welchem man gleichfalls nicht die geringste Notiz genommen hat.

Wenn man in einem etwa eine Unze fassenden Platintiegel ungefähr bis zu seinem ersten Dritttheil concentrirte Schwefelsäure über vollkommen gereinigten, schuppigen Hohofengraphit giesst, und die Säure über der Lampe zum Kochen bringt, so wird man auch nach stundenlangem Kochen keine Veränderung am Graphit gewahr werden.

Nimmt man aber mittelst einer 2—2½ Fuss langen Glasröhre etwas concentrirte Salpetersäure auf, indem man die Röhre in ein Glas mit Salpetersäure taucht und sie oben mit dem Finger verschlossen aus dem Glase zieht, und lässt dann die Salpetersäure tropfenweise in die kochende Schwefelsäure fallen, so entsteht mit jedem Tropfen eine sehr geräuschvolle Zersetzung der Salpetersäure. Gewöhnlich schon nach dem vierten Tropfen bemerkt man an den Graphitschuppen eine auffallende Ver-

*) *Dies. Journ.* XXI, 155.

änderung. Sie schwellen vorzüglich rechtwinklig auf der Richtung ihrer Flächenausdehnung. Jede Schuppe verwandelt sich früher oder später in einen kugelförmigen oder eckigen Körper, welcher die ursprüngliche Schuppe oft 100mal an Grösse übertrifft. Ja nimmt man eine etwas bedeutendere Menge von Graphitschuppchen, z. B. 1 Decigramm, so ist nach mehrmaliger Einwirkung der Salpetersäure der Tiegel oft so ganz von dem aufgeschwollnen Graphit ausgefüllt, dass man keine Flüssigkeit mehr im Tiegel bemerkt.

Der eigenthümliche Glanz des Graphits verliert sich dabei immer mehr und mehr, die Klümpchen nehmen eine schillernde tiefdunkelblaue Farbe an.

Eine solche aufgeschwollene Graphitschuppe, vor der Löthrohrflamme rasch erhitzt, springt mit einem knisternden Geräusche von der Kohle. In der Pincette schwillt sie noch mehr auf und nimmt endlich das matte graue Aussehen von gewöhnlichem Coke und die blättrige Textur und Farbe der Holzkohle an. Sie verbrennt zuletzt; aber immer ein schwarzes Pünktchen hinterlassend, das unter dem Mikroskope sich als Schlacke zeigt und Salzsäure durch Eisenoxyd gelb färbt.

Die bis 80 erhitzte vollkommen aufgeschwollene Kohle hat nicht selten um 9 p.C. an Gewicht zugenommen. Im bedeckten Tiegel stark geglüht, verliert dann diese Kohle 18 p.C. Es entweicht zwischen dem Tiegel und Deckel ein dichter, weisser, jedoch geruchloser Rauch, wie von kochender Schwefelsäure. Der Graphit hatte also durch diese Operation 10,5 p.C. Kohlenstoff und 7,5 p.C. aufgenommenen Stickstoff oder auch salpetrige Säure verloren.

Giesst man, nachdem alle salpetrige Säure ausgetrieben, den Inhalt des Tiegels in ein Glas und verdünnt ihn dann mit dem gleichen Gewichte Wasser, so geräth die Flüssigkeit wieder ins Kochen, und die porösen Graphitklumpen fangen wieder an, rothe Dämpfe salpetriger Säure zu entwickeln. Ist die Gasentwickelung vorbei, so schwimmen nun diese Klumpen, welche früher in concentrirter Säure auf dem Boden des Tiegels gelegen, auf der Oberfläche. Man sieht, die salpetrige Säure wurde nur durch

concentrirte Schwefelsäure zurückgehalten, denn die neue Verbindung erhält sich nun unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure.

Die Graphitschuppe hat endlich bei weiterer gleicher Behandlung ihren Glanz vollkommen verloren, wird einer porösen Zuckerkohle ähnlich, und nimmt nun bei fortgesetztem Zutröpfeln von Salpetersäure wieder mehr und mehr an Umfang ab, bis sie zuletzt ganz verschwunden ist.

Die Schwefelsäure abgedampft, hinterliess stets von Eisenoxyd gefärbte Kieselsäure.

Gewöhnlich bleibt, nachdem die Schwefelsäure verdampft ist, ein dreifacher, nämlich schwarzer, lichtbräunlicher und weisser Ring an den Tiegelwänden. Salzsäure löst Eisen und Mangan auf, und weisse Kieselerde fällt als Pulver auf den Boden.

Salpetersäure allein wirkt weder auf den unveränderten Graphit, noch auf den bereits aufgeschwollenen Graphit, selbst nicht einmal wenn sie im glühenden Platintiegel auf den Graphit getröpfelt wird.

Nicht jeder schuppige Hohofengraphit wird übrigens von der Salpetersäure unter obigen Umständen gleich schnell verändert und zersetzt, was wieder auf eine Ungleichförmigkeit, wenigstens in der Structur des Graphits hinweist, so sehr alle diese Graphitschuppen selbst unter dem Mikroskope einander ähnlich sehen. Indessen hinterlässt jeder Graphit, der mir unter die Hände kam, auch nachdem er zuvor aufs Sorgfältigste mit Kali und Salzsäure behandelt worden, nach seiner Zersetzung durch Salpetersäure, Kieselsäure und Eisen; es kann desshalb dieser Graphit schon darum nicht als chemisch reiner Kohlenstoff betrachtet werden.

Die Wirkung der Salpetersäure unter obigen Umständen ist höchst merkwürdig, nicht wohl durch unsere bisherigen theoretischen Ansichten zu erklären, ja es treten bei solchen Untersuchungen kaum erwartete anderweitige Erscheinungen ein, die wahrscheinlich, wenn sie weiter verfolgt würden, viel Licht über manche dunkle Partie unserer theoretischen Chemie verbreiten würden.

Der Diamant blieb bei diesen Versuchen unverändert, Anthracit löste sich in der Säure zu einer dunkelschwarzbraun gefärbten Flüssigkeit.

Ganz eigenthümliche Erscheinungen traten indessen in dem bereits mit Ammoniak behandelten Rückstand des grauen Gusseisens von den englischen Blaina-Eisenwerken ein, als er auf gleiche Weise mit Schwefel- und Salpetersäure behandelt wurde. Die Schwefelsäure färbte sich im Kochen schwarz, doch sogleich wieder, nachdem die Salpetersäure hinzugefügt worden, weiss. Beim Verdünnen mit Wasser setzte sich körnige, sandige, weisse Kieselsäure auf dem Boden des Glases ab, nur hie und da mit grauen Pünktchen gemengt.

Ich hielt die Zersetzung des Rückstandes für vollkommen beendigt, allein zu meinem Erstaunen war das weisse Pulver auf dem Boden des Glases unter der Säure über Nacht wieder schwarzgrau geworden, und hatte sein körniges Aussehen in ein fein wolliges verwandelt. Dieser Rückstand färbt sich auf dem Filter am schnellsten schwarz, aber auch unter der Flüssigkeit — bei völligem Ausschluss des Lichtes und der Luft.

Der Rückstand enthält bekanntlich nichts weiter als Kieselsäure (Aluminium?), graue Graphitschuppchen, Eisen und Spuren von Mangan.

Wir haben gesehen, dass sich die Graphitschuppen bei der zersetzenden Einwirkung beider Säuren zuerst in eine lockere, poröse, körperliche Masse verwandeln, die anfangs den ursprünglichen Glanz des Graphits beinahe vollkommen beibehält. Es scheint also die erste Wirkung der Säuren in einem Auflockern der Schuppen zu bestehen.

Nimmt man nämlich bei Graphit, der nicht so rasch durch die Säuren aufgelockert wird, nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure die nur wenig aufgelockerte Schuppe aus der Flüssigkeit, — so kann dieser bereits aufgelockerte Graphit durch Reiben mittelst eines Pistills wieder in seine ursprüngliche schuppige Gestalt zurückgeführt werden, was jedoch bei einer weiter fortschreitenden Auflockerung nicht mehr möglich ist, denn hier

hat die eigentliche Zersetzung schon begonnen oder auch festen Fuss gefasst.

Der Graphit ist jedoch nicht allein Product des Hohofens, er wird, wie ich gleichfalls schon in der oft berührten Abhandlung gezeigt habe, gebildet, wenn flüssiges Eisenoxydulsilicat z. B. Schlacke der Puddlings-Frischöfen mit Steinkohlenklein von fetter Kohle in Berührung kommt. Diese Thatsache steht so fest, als irgend eine in der Chemie. Sie ist nicht an ein Local gebunden, ich habe sie in England und im Herzen von Frankreich beobachtet.

In Puddlingsfrischhütten, welche das Schlackenfrischen eingeführt haben, und mit sehr fetter Steinkohle arbeiten, entsteht immer Graphit, sobald man die flüssigen Schlacken nach Beendigung des Puddlingprocesses aus dem Heerde des Kochfrischofens durch das Stichloch in ein eisernes gewöhnlich niedrig verkehrt-pyramidalisches Gefäss laufen lässt, dessen Boden, um das Anhängen der Schlacken zu verhindern mit Steinkohlenklein bedeckt ist. Die erstarrte Schlacke aus dem Gefässe genommen ist da, wo sie mit dem Steinkohlenklein in Berührung war, mit den schönsten Graphithäutchen überzogen, so dass sich Graphit oft in bedeutender Quantität sammeln lässt, oder oft sogar zu technischen Zwecken, wie der natürliche Graphit, verwendbar wäre.

Merkwürdig ist, dass sich der Graphit nur erzeugt, wenn das Steinkohlenklein durch die Hitze der Schlacken in eine matte, poröse, graue Masse verwandelt worden ist. Sobald jedoch diese Steinkohlenfragmente die glänzende Eisenfarbe der Coke angenommen haben, fehlt auch die Graphithaut, und sie ist hier gleichsam mit dem entstandenen Coke verschmolzen.

Um Graphit zu erhalten, ist es sogar hinreichend, Schlacke, die z. B. aus dem Abzugsauge der Fuchsöffnung eines Schweissofens hervortritt, über einige Steinkohlenfragmente oder Kohlenklein laufen zu lassen. Es entweicht bei beiderseitiger Berührung der gewöhnliche, dicke, bräunlichgelbe Rauch, und die erstarrte Schlacke ist dann mit einem Graphithäutchen überzogen, von welchem sogar oft die Kohlenfragmente vollkommen eingehüllt werden.

Wenn ein solcher zäher weicher Schlackenstrom, welchem Kohlenklein in den Weg gestreut wurde, über einen bereits erstarrten Schlackenstrom läuft, so entsteht die Graphithaut häufig auf der Oberfläche der erstarrten Schlacke.

Dieses Häutchen ist dann am äussersten, der Luft am nächsten liegenden Rande so mit der Schlackenoberfläche verwachsen, und sich so allmählich in der Schlackenoberfläche verlierend oder mit ihr Eins werdend, dass man einen bestimmten Uebergangs- oder Vereinigungspunkt nicht einmal mit dem Mikroskope anzugeben vermöchte, so dass es den Anschein gewinnt, als sei das Graphithäutchen nur ein losgetrennter Theil der veränderten Oberfläche der Schlacke. Diese Schlackenoberfläche, von welcher das Graphithäutchen gleichsam abgelöst erscheint, hat nämlich stets ihre matte, schwarzgraue Eisenfarbe verloren und ein glasglänzendes Aussehen erhalten, ein Beweis, dass die Oberfläche der Schlacken nicht blos durch ihre Gegenwart, oder um mit Berzelius zu sprechen, katalytisch gewirkt hatte.

Merkwürdig ist, dass die Schlacke, welche bei englischen Schweissöfen aus dem Auge fliesst, welches sich gerade unter dem Kamine befindet, grösstentheils aus einem geschmolzenen Thonerdesilicat besteht, nämlich aus dem Material der feuerfesten Ziegelsteine, aus welchen der Fuchs und das Schachtfutter des Kamins besteht.

Diese feuerfeste Thonmasse wird erst durch Eisenoxydul zum Schmelzen gebracht. Der Bruch ist vollkommen glasig und verräth nichts Metallisches. Die Oberfläche dieser Schlacken ist jedoch von schwarzblauem, sammetartigen Ansehen, wie der blaue Anflug der Zwetschgen. Unter dem Mikroskope erscheint dieser Ueberzug aus perlenartigen und schuppigen Massen zusammengesetzt, welche sich hier an der Oberfläche in dieser Gestalt ausgeschieden zu haben scheinen. Es ist gerade dieser mikroskopisch schuppige Anflug, welcher bei Ausschluss der Luft in Berührung mit den ersten Destillationsproducten der Steinkohlen den Graphit bilden hilft. Wenn nämlich

diese ersten Destillationsproducte mit den Schlacken und der Luft zugleich in Berührung kommen, dann entsteht kein Graphithäutchen, sondern es bildet sich erstlich aus der blauen Kruste ein braunrother Anflug, der sich nicht wegwischen, wohl aber wegschaben lässt, und so trifft es sich oft, dass die Graphithaut zwischen den Fugen zweier einander berührenden Schlackenmassen da, wo die Luft endlich Zutritt erhält, sich in diesen rothen Anflug verliert.

Die Schlacke auf diese Art von ihrem blauen Anflug befreit, hat nun unter dem Mikroskope eine sammetschwarze Farbe und ein eben solches Aussehen angenommen. Diese Oberfläche erscheint nun unter dem Mikroskope aus so kleinen Krystallchen zusammengesetzt, dass die Zwischenräume zwischen denselben das Licht zerlegen, und eben so bildet die entstandene Graphithaut einen vollkommenen Abdruck dieser Fläche.

Nicht jede Kohle und vielleicht auch nicht jede Schlacke erzeugt unter den oben angegebenen Umständen Graphit. Am schönsten bemerkte ich diese Graphiterzeugung in England in den Tividale-Eisenwerken bei Dudley in Staffordshire und in einigen Eisenwerken im Kohlenbecken von Rive de Gier, südlich von Lyon in Frankreich, welche die fetten Kohlen des bekannten Steinkohlen-Bassins verarbeiten, namentlich im Eisenwerk zu St. Loretto.

Ich muss hier wiederholt bemerken, es herrscht eine eben so grosse Verschiedenheit in den physischen und zum Theil auch in den chemischen Producten, die man als Hohofengraphit bezeichnet, als in dem Hauptproducte des Hohofens selbst, dem *Roheisen.*

Verbindungen dieser Art stellen Combinationen in den allerverschiedensten Verhältnissen zwischen Kohlenstoff, Eisen und Silicium dar, und diese Beobachtung, die sich mir so häufig aufdrang, war auch die Veranlassung, dass ich schon vor 25 Jahren meine Ueberzeugung aussprach:

Hohofengraphit und graues Gusseisen sind ihrem Wesen nach ein und dasselbe chemische Product, unterschieden von einander nur durch das verschiedene quantitative Verhältniss, in welchem die einzelnen chemischen *Bestand*theile der Verbindung zu einander stehen.

Die Grenzen dieser Verbindungsverhältnisse sind reines, graues Gusseisen auf einer und Hohofengraphit auf der andern Seite.

Beim grauen Gusseisen herrscht Eisen und Kiesel, beim Graphit dagegen herrscht der Kohlenstoff vor. Ich habe zwischen diesen zwei Grenzen zahllose vermittelnde Uebergänge nicht allein gesammelt, sondern auch analysirt. Sehr häufig sind in einem Handstücke verschiedene Uebergänge dieser Carburete mit einander gemengt, welche man nur durch das Mikroskop erkennen, wenn auch sonst nicht von einander trennen kann.

Je mehr der Graphit sich dem grauen Roheisen nähert, desto mehr afficirt er die Magnetnadel.

Dass die Einwirkung des Graphits auf die Magnetnadel nicht von Roheisen, dem Graphit mechanisch beigemengt, herrühre, beweist vor allem andern das *Mikroskop*.

Schwarzes Gusseisen erscheint unter dem Mikroskope auf der Bruchfläche aus Blättergruppen zusammengesetzt, welche Gruppen wieder aus starken über einander und neben einander liegenden Blättern bestehen, deren Oberfläche wieder aus ebenen Polygonen zusammengesetzt erscheinen. Auch die kleinsten Theile dieser Fläche, zwischen welchen sich der Lichtstrahl bereits zu zerlegen anfängt, sind wieder Körperchen mit dem Umriss eines Trapezes oder auch eines irregulären Pentagons. Ueberhaupt sind die Formen, welche sich auf der Oberfläche der Blätter zeigen, Trapeze, Rhomboide und irreguläre Pentagone.

Die Farbe eines solchen Blattes hat unter dem Mikroskope ganz das Ansehen eines Anthracit-Fragmentes, und der Bruch eines solchen Blattes ist muschlig glänzend, wie der des Anthracits.

Je weiter sich das graue Roheisen vom eigentlichen schwarzen entfernt, desto kleiner werden die einzelnen mikroskopischen Blätter, desto unbestimmter die Seiten, und desto mannichfaltiger wird anch die Richtung und überhaupt die Art und Weise, in welcher sie geordnet sind. Während die einzelnen Blätter des reinen Graphits Rhomboide mit vollkommen geraden, oft auch zerschnit-

tenen Rändern darbieten, sind die Ränder der äusserst kleinen Blätter beim weissen Roheisen nicht selten Bogenstücke, so dass die Oberfläche beim flüchtigen Anblick runzelig erscheint. Zuletzt ordnen sich die einzelnen Blättchen mehr büschelförmig, und die Bruchoberfläche erhält unter einer schwachen Vergrösserung das Ansehen, als ob sie aus Sandklümpchen zusammengesetzt wäre.

Eine durch Behandlung mit Säure und Alkalien von anhängendem Eisen und Kieselsäure befreite Graphitschuppe, wie sie sich aus dem grauweissen Roheisen zwischen Schlacken scheidet oder in demselben durch lange Einwirkung von Kohle in der hellsten Rothglühhitze entsteht, erscheint auf ihrer Oberfläche häufig gitterartig von einem Netze bedeckt, dessen Maschen Rhomboide mit vollkommen geraden Seiten darstellen.

Manche dieser Rhomboide, wenn sie mit Hohofenschlacken in Berührung kommen, erscheinen auf dieser Oberfläche rauh. Unter dem Mikroskope bemerkt man diese rauhe Oberfläche mit einer Menge dunkler, schwarzer, anthracitartiger Krystalle bedeckt.

Concentrirte Salzsäure griff diese Krystallchen in der Kälte gar nicht an, gelinde erwärmt entwickelte sich Gas, und der schwarze Krystall war schneeweiss geworden, ohne seine Gestalt scheinbar verändert zu haben. Die Einwirkung der Säure geschah immer mit Gasentwickelung, deren Dauer sich unter dem Mikroskope recht gut beobachten liess. Nachdem die Gasentwickelung vorüber war, fand sich die weisse Oberfläche unter dem Mikroskope aus faseriger Kieselsäure zusammengesetzt, deren Fasern parallel in der Richtung der Seiten des Rhomboides lagen, so dass sie einen sehr schönen Rahmen um den noch unzersetzten Kern des Krystalles bildeten.

Als ich das Gewebe mit der Spitze einer Nadel entfernte, fand sich darunter ein Kern, der aus deutlich bemerkbaren über einanderliegenden Schuppen bestand — ich konnte denselben auch mit der Nadel in zwei Theile theilen. Er hatte das vollkommene Ansehen einer Graphit*schuppe*, nur war die Farbe anstatt schwarz ambergelb.

Hie und da bemerkte man auch zwischen den weissen Fasern ein rothes Gewebe.

Salzsäure griff auch in der Wärme diese Schuppe nicht weiter an.

Als ich aber etwas Salpetersäure hinzufügte, war die mit der Nadel gereinigte Schuppe schnell wieder mit einem Netzwerk von Kieselsäure überzogen.

Die Säure enthielt im ersten Falle Eisenoxydul, im zweiten Eisenoxyd.

Wir haben also hier Krystalle von Siliciumeisen mit einem sehr grossen Gehalte von Kiesel.

Man betrachtet bis jetzt alle die sich in jedem Hohofengraphit neben dem Kohlenstoffe findenden Bestandtheile als Verunreinigungen oder fremdartige Beimengungen. In derselben Weise erklärt man auch bei Mineralien alle die chemischen Bestandtheile, welche nicht in grösserer Quantität in die Zusammensetzung eingehen und in keine Formel passen wollen, als nicht berücksichtigungswerthe, fremdartige Beimengungen. Diese Betrachtungsweise ist wohl bequem, allein sie bringt uns der tiefern Erkenntniss des Wesens bestimmter chemischer complicirter Verbindungen kaum näher; denn chemische Formeln sind blosse Versuche, unsere gegenwärtigen Erfahrungen im Gebiete der Chemie in einer logischen, wissenschaftlichen Form der Anschauung näher zu bringen, und wir sind wohl zufrieden, wenn wir durch unsere Formel ein Bild in allgemeinen Umrissen über die Zusammensetzung irgend einer chemischen, selbstständigen Verbindung erhalten, ohne der Einfachheit halber weiter ins Detail einzugehen, das uns gerade erst die innere Verschiedenheit dem Anscheine nach ganz gleicher chemischer Verbindungen am besten lehren würde.

Solche Formeln sind z. B. jene, welche über die Zusammensetzung des Gusseisens aufgestellt werden. Für das Lehrbuch genügen sie vollkommen, allein der Hüttenmann, welcher das Roheisen zu vergiessen oder in Stahl und Schmiedeeisen umzuwandeln hat, findet keine der wichtigen Fragen gelöst, von welchen das Gelingen seiner Operationen abhängt, und er geht verzweiflungsvoll von

seinem metallurgischen Lehrbuch wieder zu seinem Hohofen zurück um von Experimenten, von der Erfahrung und der Zeit jene Fingerzeige zu erwarten, die ihn den rechten Weg zu gehen lehren werden.

LII.

Ueber die kohlensauren Salze der Thonerde, des Eisen- und Chromoxyds.

Die zur Zeit noch bestehende Ungewissheit über die Verbindungen der Kohlensäure mit den Sesquioxyden hat Dr. Wallace veranlasst, neue Untersuchungen darüber anzustellen. (Chem. Gaz. 1858. No. 385.)

Die Darstellung der Salze geschah im Allgemeinen durch Fällung der Chloride obiger Metalle mit kohlensaurem Natron (einmal auch des Chromchlorids durch kohlensaures Ammoniak) aus kalten und sehr verdünnten Lösungen und Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure. Das Waschen mit kaltem Wasser wurde nicht so lange fortgesetzt, bis alles Fällungsmittel entfernt war, was überhaupt nicht möglich zu sein scheint, weil sonst das Carbonat des Sesquioxyds auch Kohlensäure verliert. Desshalb wurden bei der Analyse sorgfältig Kohlensäure und Natron bestimmt und die für das Natronbicarbonat — als solches nimmt es der Verf. im Niederschlag an — erforderliche Menge Kohlensäure und Wasser in Abzug gebracht. Eben so bindet der Niederschlag auch eine geringe Menge Kalk aus dem Waschwasser (?), welche Berücksichtigung verdient.

Kohlensaure Thonerde wurde gewaschen, getrocknet, lävigirt und nochmals gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Im Wasserbad verlor der Niederschlag nur wenig an Gewicht. Zusammensetzung $\dddot{Al}_2\ddot{C}_2 + 9\dot{H}$.

		Berechnet.
Thonerde	56,19	55,04
Kohlensäure	14,26	15,83
Wasser	29,55	29,13

Das Salz Muspratt's bestand aus $\dddot{\text{Al}}_3\ddot{\text{C}}_2 + 16\dot{\text{H}}$, das Langlois' aus $\dddot{\text{Al}}_8\ddot{\text{C}}_3 + 40\dot{\text{H}}$ und nach Saussure war gar keine Kohlensäure vorhanden.

Kohlensaures Chromoxyd ein graugrünes Pulver, mit Soda gefällt und über Schwefelsäure getrocknet (a), mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und bei 100° getrocknet (b) bestand aus $\dddot{\text{Cr}}\ddot{\text{C}} + 4\dot{\text{H}}$.

	(a)		(b)	Berechnet.
Chromoxyd	58,07	56,87	57,33	57,03
Kohlensäure	15,86	15,31	15,56	16,30
Wasser	26,07	27,82	27,11	26,67

Nach Lefort's Angaben, mit denen die obigen übereinstimmen, verliert das Salz zwischen 75—150° C. $\frac{3}{4}$ seines Wassers und bei 300° erst das letzte Wasser mit der Kohlensäure. Berzelius giebt die Formel $\dddot{\text{Cr}}_4\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$, Langlois $\dddot{\text{Cr}}_2\ddot{\text{C}} + 6\dot{\text{H}}$, Meisner $\dddot{\text{Cr}}_{10}\ddot{\text{C}}_7 + 8\dot{\text{H}}$, letzterer behauptet, dass bei 62° C. schon Kohlensäure entweicht.

Kohlensaures Eisenoxyd (a) an der Luft getrocknet besteht aus $\dddot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{C}} + 6\dot{\text{H}}$, (b) bei 100° aus $\dddot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{C}} + 4\dot{\text{H}}$.

	(a)	Berechnet.	(b)	Berechnet.
Eisenoxyd	75,28	75,95	80,07	80,54
Kohlensäure	6,97	6,96	6,76	7,37
Wasser	17,75	17,09	13,17	12,09

Eine aus salpetersaurem Eisenoxyd dargestellte und bis auf eine geringe Spur Soda ausgewaschene Probe bestand aus $\dddot{\text{Fe}}_9\ddot{\text{C}} + 12\dot{\text{H}}$.

		Berechnet.
Eisenoxyd	85,10	84,7
Kohlensäure	2,71	2,6
Wasser	12,19	12,7

Gmelin fand gar keine Kohlensäure, Soubeiran in einem $\frac{1}{2}$ Jahr im Dampfbad erhaltenen Salz $\dddot{\text{Fe}}_5\ddot{\text{C}}_2 + 12\dot{\text{H}}$, Langlois bei 100° getrocknet 88,47 $\dddot{\text{Fe}}$, 1,36 $\ddot{\text{C}}$, 10,17 $\dot{\text{H}}$.

LIII.
Verbindungen des Chloraluminiums mit den Chloriden des Schwefels, Selens und Tellurs.

Das nach einer früher (s. dies. Journ. LXXIV, 167) angegebenen Methode völlig farblos erhaltene Cloraluminium hat Rud. Weber (Pog. Annal. CIV, 421) zu weitern Versuchen über seine Verbindungsfähigkeit mit andern Chloriden benutzt.

Wird Chloraluminium mit rectificirtem Chlorschwefel, S_2Cl, völlig durchtränkt, so bildet sich schon bei gelinder Wärme eine rothe Flüssigkeit; diese wird nach einiger Zeit wieder heller und erwärmt wieder roth. Durch fractionirte Destillation, wobei zuerst röthlicher Chlorschwefel, dann der dickflüssige rothe Inhalt beinahe völlig übergeht, lässt sich keine homogene Verbindung gewinnen, aber auch die Muthmassung, dass Schwefelchlorid SCl die rothe Farbe der erwärmten Masse veranlasse, fand der Verf. nicht bestätigt, insofern das rothe Schwefelchlorid direct mit Aluminiumchlorid nicht jene Verbindung bildet*).

Wenn die genannte rothe Verbindung in einem Strom trocknen Chlorgases gelinde erwärmt wird, so destillirt röthlicher Chlorschwefel ab und es hinterbleibt eine ölige gelbliche Flüssigkeit, die bei gesteigerter Temperatur weisse Dämpfe bildet, erkaltend gelblich krystallinisch erstarrt und sich mit Wasser unter starker Erhitzung und Abschei-

*) Der Herr Verf. erklärt die Entstehung des Schwefelchlorids — diese voraus angenommen — durch Abscheidung von Schwefel aus dem S_2Cl. Sie wäre in jenem Gemenge aber auch denkbar durch Zersetzung des Chloraluminiums in ein niedrigeres Chlorür, für dessen Existenznachweis man noch nicht alle Hoffnung aufzugeben braucht. Endlich bleibt auch der Ausweg für eine partielle Umsetzung in Schwefelaluminium und höhere Schwefelchloride SCl und SCl_2 und man könnte dann vielleicht in einer Verbindung des Schwefelmetalls mit einem der Chloride die Ursache der Farben suchen.
D. Red.

dung von ein wenig Schwefel zersetzt. Diese Verbindung besteht aus $AlCl_3 + SCl_2$, in 100 Th.

	Berechnet.	Gefunden.	
Chlor	80,34	80,16	80,53
Schwefel	7,27	8,88	8,15
Alumin	12,39	11,15	—
	100	100,21	

Eine analoge Verbindung mit dem *Zweifach-Chlorselen* bildet sich leicht durch Zusammenschmelzen beider Substanzen. Der Ueberschuss an Chlorselen ist leicht durch Erhitzen bis zum Siedepunkt der Verbindung zu entfernen und es hinterbleibt die Doppelverbindung als eine gelblichweisse Masse, die beim Erhitzen dunkel sich färbt, bei 100° schmilzt und aus $AlCl_3 + SeCl_2$ besteht.

	Berechnet.	Gefunden.			
Chlor	72,59	71,38	71,11	74,48	
Selen	16,22	17,68	—	16,20	(aus dem Verlust)
Alumin	11,19	10,94	—	12,32	

Auch die entsprechende Verbindung des Chloraluminiums mit dem *Zweifach-Chlortellur* lässt sich auf analoge Art darstellen; aber die Reindarstellung ist schwierig. Die durch gelindes Erhitzen vom Chloraluminium-Ueberschuss befreite Verbindung ist gelblichweiss, leicht schmelzbar, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich und entspricht nahezu der Zusammensetzung $AlCl_3 + TeCl_2$.

	Berechnet.	Gefunden.	
Tellur	23,87	25,03	25,91
Chlor	65,96	64,16	63,86
Alumin	10,17	—	9,82
	100		99,59

Wird die Verbindung bis nahe zu ihrem hoch liegenden Siedepunkt erhitzt, so zersetzt sie sich zum Theil und es hinterbleibt ein an Tellur reicherer Rückstand.

Wird die Verbindung $AlCl_3 + SCl_2$ mit Schwefel vermischt, so färbt sie sich tief roth und zerfliesst; aber es ist auch hier weder durch Destillation noch durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff die Abscheidung einer bestimmten Verbindung zu ermöglichen. Schwefelkohlenstoff schlägt zwar eine rothe dickflüssige Masse nieder, die schliesslich nach einiger Zeit unter Schwefelkohlenstoff zerreiblich wird und mit Wasser einen zähen chlor-

haltigen Schwefel abscheidet, aber der Verf. spricht nur die schwache Vermuthung aus, dass diese Verbindung einen Chlorschwefel enthalten möge mit mehr als 2 Atomen Schwefel auf 1 Atom Chlor.

LIV.

Ueber einige Verschiedenheiten, welche Kali und Natron in ihrem Verhalten zu organischen Körpern hinsichtlich der Bildung von Oxalaten und Cyanüren zeigen.

Von

L. Possoz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 207 u. *(No. 17.) p. 648.)*

Bei Versuchen die von Gay-Lussac veröffentlichten Thatsachen über Bildung der Oxalsäure durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat auf verschiedene organische Körper in der Praxis anzuwenden, beobachtete ich, dass sich das Natron durchaus nicht ebenso wie das Kali verhällt. Da sich ähnliche Erscheinungen auch unter andern Umständen zeigen, so glaubte ich, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punkt lenken zu müssen, weil gewöhnlich angenommen wird, beide Basen zeigten gleiche Wirkungen. Das Natronhydrat erzeugt aus einem gewissen Gewicht organischer Substanz nicht nur in allen Fällen weniger Oxalsäure als das Kalihydrat, sondern giebt mit gewissen organischen Stoffen gar keine, mit anderen nur Spuren dieser Säure; dagegen kann es, wenn es in gewissen Verhältnissen mit Kalihydrat gemengt angewendet wird, eine reichliche Production der Säure veranlassen.

Ich werde zunächst die Mengen von Kleesäure angeben, die ich durch Einwirkung von Kalihydrat auf verschiedene organische Substanzen erhalten habe.

Kalihydrat.		Krystallis. Oxals.
300 + 100	Stärke (bei 100° getrocknet) Mittel von 10 Versuchen :	125
300 + 100	Sägespähne verschiedener Hölzer (bei 100° getrocknet) Mittel von 20 Vers. :	70
300 + 100	Weizenstroh (bei 100° getrocknet) Mittel von 10 Versuchen :	100
300 + 100	Heu verschiedener Gräser (bei 100° getrocknet) Mittel von 20 Vers. :	140
300 + 100	Klee (bei 100° getrocknet) Mittel von 4 Versuchen :	110
300 + 100	Luzern (bei 100° getrocknet) Mittel von 4 Versuchen :	110
300 + 100	Rainfarn (bei 100° getrocknet) Mittel von 4 Versuchen :	130
300 + 100	Beifuss (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	115
300 + 100	wilde Cichorie (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	120
300 + 100	Borasch (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	112
300 + 100	Brennnessel (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	100
300 + 100	Tabaksrippen (bei 100° getrocknet) Mittel von 4 Versuchen :	150
300 + 100	Weizenkleie (bei 100° getrocknet) Mittel von 4 Versuchen :	150
300 + 100	Lumpen von reiner Wolle (bei 100° getrocknet) Mittel von 4 Versuchen :	10
300 + 100	Lumpen von reiner Seide (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	12
300 + 100	Leder (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	6
300 + 100	Horn (bei 100° getrocknet) Mittel von 2 Versuchen :	20

Diese Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt:

1) *Mit der Stärke.* Die Kalilauge wurde soweit concentrirt, bis ihr Siedepunkt bei 225° lag; man liess sie dann bis 180° erkalten und fügte die Stärke in kleinen Portionen zu, während die Temperatur auf 200—225° eine Viertelstunde hindurch unterhalten wurde. Die weissgewordene Masse wurde gelöst und in einem Theile die Oxalsäure durch ein Kalksalz bestimmt.

2) *Bei den andern Stoffen* ging es besser, wenn sie in eine nur bis 48° B. (1,5 spec. Gew.) concentrirte Kalilauge eingetragen und das Ganze verdampft wurde. Die Holzfaser löst sich, und die dickgewordene Masse enthält, wenn sie noch braun gefärbt ist, viel Ulminsäure, keine Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure; erhitzt man die warme Masse während 4—5 Stunden auf 200—225°, so wird sie gelb, dann weisslich und enthält dann nicht mehr Ulminsäure, wohl aber alle die oben erwähnten Säuren.

Man kann allerdings den Versuch schneller beendigen, wenn man etwas stärker erhitzt, es wird dann aber oft eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Oxalsäure zersetzt.

Wenn man das Kali durch Natron ersetzt, so ist die Endreaction nicht dieselbe. Zur Zeit, wo sich die organischen Stoffe auflösen, enthält die Masse ebenfalls viel Ulminsäure, erhitzt man aber dann vorsichtig weiter, um diese in Oxalsäure umzuwandeln, so scheinen sich die Oxalsäure, Essigsäure und die Ameisensäure in dem Maasse als sie sich bilden, wieder zu zersetzen, denn man kann während der ganzen Zeit welche der Versuch dauert, sie in der Masse nachweisen; zu welcher Zeit aber man den Versuch beendigt und welches Verhältniss man vom Natron anwendet, immer erhält man nur sehr geringe Mengen von Oxalsäure, im Mittel 10 Mal weniger als mit Kali, oft nur Spuren und bei gewissen Stoffen, wie bei Wolle, Seide, Leder nicht einmal Spuren dieser Säure.

Im Allgemeinen scheint die Gegenwart von Oxalaten bei diesen Reactionen des Natrons sehr vorübergehend zu sein, besonders wenn man mit mehrern Kilogrammen der organischen Substanz auf einmal arbeitet. Je grösser die Masse

ist, desto schwieriger ist die Operation mit Natron zu leiten, während man bei Kali keines dieser Hindernisse findet.

Es scheint diese zersetzende Wirkung des Natronhydrats davon abzuhängen, dass es weniger schmelzbar ist als Kalihydrat und zu energisch wirkt; denn wenn man Gemische beider Basen anwendet, welche denselben Schmelzpunkt wie Kalihydrat allein haben, so kann die Erzeugung von Oxalsäure sogar zunehmen: gewisse Mengen von Natron verstärken in diesem Falle die vortheilhafte Wirkung des Kalis und gestatten grössere Quantitäten von organischer Substanz anzuwenden, geben desshalb mehr Oxalsäure für dieselbe Menge angewendetes Alkali.

Bei einer Reihe in der Absicht angestellter Versuche, das Verhältniss von Kali und Natron kennen zu lernen, durch welches die meiste Oxalsäure gebildet wird, beobachtete ich Folgendes:

1) Ein Gemenge aus 1 Theil Natronhydrat mit 3 Th. Kalihydrat, zersetzt $\frac{1}{10}$ Stärke mehr als Kali allein und erzeugt in dem Maasse mehr Oxalsäure als man die Menge der angewendeten Stärke vermehrt.

2) 1 Th. Natron mit 2 Th. Kali zersetzen $\frac{1}{8}$ Stärke mehr als reines Kali, mehr Stärke giebt ebenfalls grössere Mengen von Oxalsäure.

3) 1 Th. Natron gemischt mit 1 Th. Kali wirkt fast ebenso wie reines Kali.

4) 2 Th. Natron mit 1 Th. Kali erzeugt $\frac{1}{10}$ Oxalsäure weniger als Kali allein.

5) 3 Th. Natron mit 1 Th. Kali erzeugt $\frac{1}{5}$ Oxalsäure weniger als Kali allein.

6) Wendet man weniger Natron als in No. 5. angegeben ist an, so wird sehr wenig Oxalsäure gebildet und das Verfahren ist in der Praxis nicht anwendbar.

Reines Natron kann daher das Kali nicht bei Erzeugung der Oxalsäure ersetzen, wie diess frühere Arbeiten über diesen Gegenstand vermuthen liessen, es ist aber vortheilhaft, es im Gemenge mit Kali anzuwenden.

Wenn man bei Darstellung von Cyanüren aus thierischen Stoffen versucht, das Kali durch Natron zu ersetzen,

so findet man, dass Natron, Aetznatron oder kohlensaures, viel weniger Cyanür erzeugt, als reines Kali, und dass ein Zusatz von Natron zum Kali die Bildung von Cyanüren durchaus nicht begünstigt, ja im Gegentheil, die Menge der entstehenden Cyanüre vermindert sich in dem Maasse, als man die Menge des Natrons vergrössert.

Ich erhielt z. B. als Mittel einer fortwährenden Fabrikation aus 100 Th. Horn mit kohlensaurem und schwefelsaurem Kali 25 Th. Ferrocyankalium, während sich mit Natron unter denselben Umständen kaum 5 Th. Ferrocyanverbindung bildeten.

Diese geringe Erzeugung von Cyanüren mittelst Natron scheint sich dadurch zu erklären, dass das Natron schwieriger als das Kali zu Metall reducirt wird, in welchem Zustande es allein fähig ist, sich mit Stickstoff und Kohlenstoff zu verbinden.

Man beobachtet in der That bei Darstellung von Cyanüren durch freien gasförmigen Stickstoff, den man über Kohle streichen lässt, welche mit kohlensaurem Kali oder Natron getränkt ist, dass man bei letzterem viel stärker erhitzen muss als bei Kali, wenn gleiche Mengen von Cyanüren erhalten werden sollen.

Die thierischen Stoffe werden aber bei einer sehr hohen Temperatur zu rasch zersetzt und der grösste Theil ihres Stickstoffs entweicht in Gasform vor der Reduction des Natrons; denn selbst wenn man sehr stark erhitzt, (über den Schmelzpunkt des Gusseisens) wird das Product nicht wesentlich vermehrt und nähert sich in seiner Menge nie dem mit Kali erhaltenen.

Auf die Beobachtung hin, dass das Kali bei vortheilhafter Production von Oxalsäure nicht durch reines Natron ersetzt werden kann, versuchte ich, ob die Fabrikation nicht ausführbar wäre, wenn man verdünnte Lösungen von kohlensaurem Natron auf gewöhnliche Weise mit Kalk ätzend machte. In dem Falle wird aber immer, da zu grosse Mengen Soda zu verarbeiten sind, die Oxalsäure zu theuer werden, denn man fände nach Beendigung der Reaction nur ein wenig oxalsaures Natron und alles überschüssige Natron als unreines kohlensaures Salz, es

würden also die Kosten der Caustification durch die entstehende Oxalsäure nicht gedeckt. Ganz anders gestaltet sich dagegen die Sache, wenn man mit der Darstellung der Oxalsäure eine Sodafabrikation verbindet, die so geleitet wird, dass man durch Zersetzung von Kochsalz oder schwefelsaurem Natron direct kaustische Lauge erhält und diese zur Zersetzung der organischen Körper benutzt; man erhält dann das oxalsaure Natron und selbst die Oxalsäure durch sehr vortheilhafte Reactionen fast ohne Kosten. Es schadet dabei wenig, dass das Natron nicht so viel Oxalsäure als das Kali erzeugt, weil man viel Aetznatron zu geringen Kosten benutzen kann; dieses wird dann durch seine Wirkung auf die organischen Substanzen kohlensauer, ohne dass dabei etwas verloren geht.

Bis jetzt scheint es mir am vortheilhaftesten zu sein kaustisches Natron durch Zersetzung von Schwefelnatrium mit Kupferoxyd darzustellen. Das erhaltene Schwefelkupfer wird nach dem Rösten abermals verwendet und kann beliebig oft auf solche Weise benutzt werden. Dieses Verfahren hat vor dem Leblanc'schen einige Vorzüge, es entstehen dabei keine Rückstände und folglich keine Verluste an Lauge.

Was die Darstellung der Oxalsäure betrifft, so bemerke ich, dass durch Anwendung sehr grosser Mengen von Natron, 4—6 Th. Hydrat auf 1 Th. organische Substanz und Erhitzen auf 150°—180°, die entstandene Oxalsäure nicht zersetzt wird. Ich erhielt unter diesen Umständen aus 100 Th. Weizenstroh (bei 100° getrocknet) im Mittel 90 Th. Oxalsäure, bei der Fabrikation im Grossen aber nur 50 Theile. Das oxalsaure Natron kann von der Mutterlauge, in welcher es unlöslich ist, leicht durch Concentriren derselben auf 35° B. oder 1,32 spec. Gew. getrennt werden. Endlich wird eine Lösung von oxalsaurem Natron durch Behandeln mit Kalkmilch vollständig in Aetznatron und oxalsauren Kalk zerlegt, welch letzterer durch überschüssige Schwefelsäure zersetzt, Oxalsäure giebt.

LV.

Ueber die Zusammensetzung der zur Gruppe der Uransilicate gehörenden Mineralien.

Von

R. Hermann.

Die hier in Betracht kommenden Mineralien sind folgende:

1) Uranocalcit, ein neues Mineral,
2) Pittinit,
3) Uranpecherz,
4) Uranoniobit,
5) Eliasit,
6) Gummit,
   a) Phosphor-Gummit,
   b) Vanadin-Gummit,
7) Koracit.

Von diesen Mineralien waren Uranocalcit und Pittinit bisher noch nicht untersucht worden; Koracit und Uranoniobit hielt man für Varietäten des Uranpecherzes und den Eliasit für unreinen Gummit. Ausserdem war die Mehrzahl der Chemiker der Ansicht, dass das Uranpecherz als unreines Uranoxydoxydul und der Gummit als unreines Uranoxydhydrat zu betrachten sei. Eine genauere Untersuchung der Zusammensetzung der Glieder der erwähnten Mineralgruppe führte zu einer andern Ansicht. Auch bei diesen Mineralien lässt das Studium der Schwankungen der Mischung Gesetze erkennen, denen diese Schwankungen unterworfen sind. Die Mischung der Uransilicate lässt sich nämlich, mit alleiniger Ausnahme des Koracits, durch die allgemeine Formel:

$$\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{R}_4\ddot{Si} + m\dot{H} + nX$$

ausdrücken. Beim Koracit dagegen wird diese Formel:

$$\dot{R}_4\ddot{Si} + 2\dddot{R}_4\ddot{Si} + m\dot{H} + nX.$$

Das accessorische Molekül X kann, ebenso wie bei den Granaten und anderen Mineralien, die verschiedenste

Zusammensetzung haben, oder auch ganz aus der Mischung verdrängt werden. In der That enthält der Pittinit gar kein X, während die übrigen Uransilicate dieses Molekül enthalten. Die Zusammensetzung desselben ist folgende:

Uranochalcit, $X = R(As, S)$;
Uranpecherz, $X = \dot{R}_4\dddot{\bar{U}}$;
Eliasit und Koracit, $X = \dot{C}a\ddot{C}$;
Phosphor-Gummit, $X = \dot{C}a_3\overset{:\cdot:}{\bar{P}}$;
Vanadin-Gummit, $X = \dot{C}a_3(\overset{:\cdot:}{\bar{P}}, \dddot{\bar{V}})$.

Im Uranoniobite endlich wird X durch eine Verbindung gebildet, die tantalähnliche Säuren in ihrer Mischung enthält.

Die Uransilicate kommen in der Natur gewöhnlich amorph vor. Doch haben Scheerer beim Uranoniobite von Sätersdal und Shepard beim Uranpecherze von Middletown Krystalle bemerkt, die übereinstimmend als tesseral bezeichnet wurden. Die beobachteten Combinationen waren: $O. \infty O \infty. \infty O$. Da nun im Uranochalcit, Pittinit, Eliasit und Gummit dasselbe Grundmolekül enthalten ist, wie im Uranpecherz, so ist es sehr wahrscheinlich, dass alle diese Mineralien zum tesseralen Krystallsysteme gehören.

1) *Ueber Uranochalcit, ein neues Mineral.*

Ich erhielt dieses Mineral von Herrn Dr. Kranz in Bonn, unter der Bezeichnung: Tellururan von Joachimsthal. Da es aber keine Spur Tellur enthielt, so habe ich es nach seinen charakteristischen Bestandtheilen Uranochalcit genannt.

Der Uranochalcit bildete eine nierenförmige, amorphe Masse von metallischem Ansehen. Bruch dicht, eben und flachmuschlig. Wenig glänzend, von Metallglanz. Spröde. Undurchsichtig. Farbe zwischen stahlgrau und tombakbraun. Strich schwarz. Härte 4. Spec. Gew. 5,04.

Im Kolben erhitzt giebt das Mineral zuerst etwas Wasser, dann folgt ein Anflug von Realgar und zuletzt metallisches Arsenik. Zurück bleibt eine schwarze Schlacke,

die viel Wismuth und ausserdem Uran, Kupfer und Eisen enthält.

Mit Salpetersäure erhitzt löst sich das Mineral leicht auf, wobei Schwefel abgeschieden wird. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich Kieselsäure im gallertartigen Zustande ab.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

				Gefundene Proportion.	Angenom. Proportion.
Schwefel	5,79	0,0289	0,0443	0,055	0,050
Arsenik	7,23	0,0154			
Kupfer	10,21	0,0258	0,0351	0,043	0,050
Nickel	0,97	0,0027			
Eisen	2,31	0,0066			
Kieselerde	4,40	2,28		2,83	2,50
Wismuthoxyd	36,06	3,65	9,64	12	12
Uranoxyd	14,41	2,41			
Eisenoxyd	11,95	3,58			
Eisenoxydul	3,27	0,726		0,90	1,00
Wasser	2,40	2,13		2,65	2,50
Silber	Spur				
	100,00				

Die Zusamensetzung des Uranochalcits entspricht demnach der Formel: $5(\dot{R}_4\ddot{S}i + 4\dddot{R}_4\ddot{S}i + 10\dot{H}) + R(As, S)$.

2) *Ueber Pittinit.*

Dieses Mineral wurde mir als Eliasit von Joachimsthal zugeschickt. Da es aber ein viel grösseres spec. Gew. hatte als Eliasit, auch beim Lösen in Salpetersäure nur eine Spur von Kohlensäure entwickelte, während der Eliasit dabei stark aufschäumt, so konnte es kein Eliasit sein. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass dieses Mineral mit Breithaupt's *Pittinus inferior* oder Pittinit übereinstimmte. Da wir von diesem Minerale noch keine Analyse besitzen, so habe ich es näher untersucht. Dasselbe bildete eine amorphe Masse. Bruch uneben und kleinmuschlig. Lebhafter Harzglanz. Undurchsichtig. Pechschwarz. Strich braun ins Grünliche. Härte 4. Spec. Gew. 5,16.

Im Kolben erhitzt giebt das Mineral viel Wasser, welches Spuren von Flusssäure und Ammoniak enthielt. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, schieden sich Körnchen von *bleihaltigem* Wismuth ab.

Mit Flüssen erhält man die Reactionen des Urans.

Von Salpetersäure wird das Mineral leicht gelöst, wobei sich keine Spur von Schwefel abschied. — Auch enthielt die Lösung keine Spur von Schwefelsäure. Beim Verdampfen der Lösung gelatinirte sie, unter Abscheidung von Kieselerde.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

				Gefundene Proportion.	Angenom. Proportion.
Kieselsäure	5,00	2,59		2,45	2,50
Uranoxyd	68,45	11,46			
Eisenoxyd	4,54	1,36	13,09	12,00	12,00
Wismuthoxyd	2,67	0,27			
Bleioxyd	2,51	0,18			
Kalkerde	2,26	0,64	1,03	0,95	1,00
Talkerde	0,55	0,21			
Wasser	10,06	8,94		8,19	8,00
Phosphorsäure, Kohlensäure, Fluor, Ammoniak	Spuren				
Ungelöstes	3,20				
	99,24				

Die Zusammensetzung des Pittinits entspricht demnach der Formel: $\dot{R}_4\ddot{S}i + 4\ddot{R}_4\ddot{S}i + 32\dot{H}$.

3) *Ueber Uranpecherz.*

Vom Uranpecherz besitzen wir folgende Analysen:

1) Uranpecherz von Joachimsthal. Klaproth.

Schwefelblei	6,00
Kieselsäure	5,00
Uranoxydoxydul	86,50
Eisenoxydul	2,50
	100,00

2) Uranpecherz von Johanngeorgenstadt. Pfaff.

Schwefelblei	4,20
Kieselsäure	2,02
Uranoxydoxydul	84,52
Eisenoxydul	8,24
	100,46

3) Uranpecherz von Joachimsthal. Ebelmen.

Schwefelblei	4,48
Kieselsäure	3,48
Uranoxydoxydul	75,94
Eisenoxydul	3,10
Bleioxyd	0,36
Manganoxydul	0,82
Kalkerde	5,24
Talkerde	2,07
Natron	0,25
Kohlensäure	3,32
Wasser	1,85
	100,91

Ebelmen ist der Ansicht, dass die von ihm untersuchte Pechblende wesentlich $\dot{U}_2\dddot{\overline{U}}$ oder vielleicht $\dot{U}_3\dddot{\overline{U}}$ gewesen sei.

4) Uranpecherz, Grube Tonne zu Joachimsthal. Rammelsberg.

Blei	6,204
Wismuth	0,648
Eisen	3,033
Arsenik	1,126
Kupfer	Spur
Kieselsäure	5,301
Uranoxydoxydul	79,148
Kalkerde	2,808
Talkerde	0,457
Wasser	0,362
	99,087

Rammelsberg bemerkt dabei, dass das Mineral wesentlich aus $\dot{U}\dddot{\overline{U}}$ bestehen dürfte. Das Blei wäre, da sich ein Gehalt von Schwefel nicht hätte nachweisen lassen, wahrscheinlich als Uranoxyd-Bleioxyd in der Verbindung enthalten gewesen.

Leider lassen sich vorstehende Analysen keiner Discusion unterwerfen, da in keiner die gegenseitige Proportion von $\dot{U}$ und $\dddot{\overline{U}}$ festgestellt wurde. Ich habe daher das Uranpecherz von Joachimsthal einer neuen Untersuchung unterworfen, besonders in der Absicht, um diese Proportion festzustellen.

Das hierzu verwandte Mineral bildete einen amorphen, traubigen Ueberzug von pechschwarzer Farbe und starkem Harzglanze. Strich schwarz. Undurchsichtig. Härte 5. Spec. Gew. 6,97.

Im Kolben erhitzt gab das Mineral etwas Wasser, dem Spuren von Schwefel beigemengt waren.

Mit Flüssen entstanden die Reactionen des Urans.

Da sich auf den Kluftflächen des Minerals Ausscheidungen von Kalkspath zeigten, so wurde das grobe Pulver vor der Analyse mit stark verdünnter kalter Salzsäure übergossen und dadurch der beigemengte kohlensaure Kalk gelöst. Hierauf wurde das Mineral über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Zur Bestimmung des Uranoxydul wurden 36,9 Theile des Minerals in einem Strome trockner Kohlensäure bis zum Glühen erhitzt. Es entwichen dabei 0,95 Theile Wasser mit Spuren von Schwefel.

35,7 Theile des in Kohlensäure geglühten Minerals wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand stark geglüht. Dabei hatte das Gewicht des wasserfreien Minerals um 0,80 Theile oder um 2,18 p.C. zugenommen.

Beim Wiederauflösen jener mit Salpetersäure eingedampften Oxyde blieben, ausser Kieselerde, 0,68 p.C. schwefelsaures Bleioxyd ungelöst und in der Lösung gab salpetersaurer Baryt einen Niederschlag von 1,61 p.C. schwefelsaurem Baryt. Der Sauerstoff des schwefelsauren Bleioxyds und der Sauerstoff der Schwefelsäure des schwefelsauren Baryts betragen 0,476 p.C. Diese abgezogen von obigen 2,18 p.C. Sauerstoff, den das wasserfreie Mineral durch Oxydation mit Salpetersäure aufgenommen hatte, lässt als Rest 1,704 p.C. Sauerstoff, als Aequivalent des Sauerstoffs, welchen das in 100 Theilen Mineral enthaltene Uranoxydul bei der Umwandlung in Uranoxyd aufgenommen hatte. Dieses Aequivalent entspricht 28,84 Theilen Uranoxydul.

Als Resultat der Analyse des Uranpecherzes von Joachimsthal wurde erhalten:

				Gefundene Proportion.	Angenom. Proportion.
Arsenik	Spuren				
Schwefelblei	2,84				
Kieselerde	2,45	1,27		10	10
Thonerde	0,33	0,15			
Eisenoxyd	1,88	0,56			
Wismuthoxyd	1,23	0,12	9,59	75,50	75,0
Uranoxyd	52,37	8,76			
Uranoxydul	28,84	3,41			
Bleioxyd	0,74	0,05			
Manganoxydul	0,14	0,03	5,29	41,65	40,0
Kalk	5,78	1,64			
Talkerde	0,41	0,16			
Wasser	2,59	2,30		22,40	20,0
	99,60				

Die Zusammensetzung des Uranpecherzes entspricht demnach der Formel: $(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 22\dot{\bar{H}}) + 9\dot{R}_4\ddot{\bar{U}}$.

4) *Ueber Uranoniobit.*

Dieses von Scheerer entdeckte Mineral wurde bisher für ein mit tantalähnlichen Säuren gemengtes Uranpecherz gehalten. Da aber hier nachgewiesen wurde, dass die Uransilicate keineswegs Gemenge sind, indem ihre Mischung einem deutlich ausgeprägten Gesetze entspricht; so erhält auch der Gehalt dieses Minerals an tantalähnlichen Säuren eine andere Bedeutung. Dieselben sind offenbar Bestandtheile des accessorischen Moleküls X und vertreten darin Uranoxyd. Da nach Scheerer niobige Säure einen Hauptbestandtheil der tantalähnlichen Säuren dieses Minerals bildet, so habe ich dasselbe Uranoniobit genannt.

Der Uranoniobit findet sich auf dem Gebirgsrücken Strömsheien bei Vale in Norwegen in mehr oder weniger krystallinischen Körnern, unter denen bisweilen deutlich ausgebildete Octaëder vorkommen. Farbe schwarz. Bruch fast eben. Spec. Gew. 5,71.

Durch Verwitterung geht das Mineral in eine zeisiggrüne, erdige Masse über, die wesentlich aus einer Verbindung von tantalähnlichen Säuren mit Uranoxydoxydul besteht.

Als Resultat der Analyse des Uranoniobits fand Scheerer:

Uranoxydoxydul	76,60
Bleioxyd, Tantalähnliche Säuren, Kieselsäure	15,60
Manganoxydul	1,00
Wasser	4,10
Unlösliches und Verlust	2,70
	100,00

5) *Ueber Eliasit.*

Dieses von Haidinger beschriebene Mineral wurde von Vogl auf dem Fluthergange der Eliasgrube bei Joachimsthal entdeckt, wo es eine Kluftausfüllung bildete. Der Eliasit ist amorph. Bruch kleinmuschlig bis uneben. Harzglanz. Farbe dunkelröthlichbraun. Strich wachsgelb, ins Orange. An den Kanten durchscheinend mit hyazinthrother Farbe. Härte 3,5. Spec. Gew. 4,129. Vor dem Löthrohre verhält sich der Eliasit wie Gummit. Von Salzsäure wird der Eliasit unter Aufbrausen gelöst.

Nach der Analyse von Ragsky besteht der Eliasit aus:

					Gefund. Proport.	Angen. Proport.
Arsenik	Spur					
Kieselsäure	5,13	2,66			2,50	2,50
Uranoxyd	61,33	10,26				
Eisenoxyd	6,53	1,96	12,76		12,00	12,00
Thonerde	1,17	0,54				
Bleioxyd	4,62	0,33		1,20 f. d. Grundmolekül	1,12	1,00
Eisenoxydul	1,09	0,24	2,31			
Talkerde	2,20	0,86				
Kalkerde	3,09	0,88		1,11 für $\dot{R}\ddot{C}$	1,04	1,00
Kohlensäure	2,52	1,83	2,22		2,08	2,00
Phosphorsäure	0,84 $(\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})\frac{5}{6}$	0,39				
Wasser	10,58	9,40			8,84	9,00
	99,10					

(In the printed table, braces join Uranoxyd to Thonerde with 12,76, Bleioxyd to Kalkerde with 2,31, and Kohlensäure with Phosphorsäure with 2,22.)

Die Zusammensetzung des Eliasits entspricht demnach der Formel: $(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\overset{\cdots}{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 36\dot{\bar{H}}) + 4\dot{Ca}\ddot{C}$.

6) *Ueber Gummit oder Gummierz.*

Je nachdem das accessorische Molekül des Gummits aus reinem phosphorsauren Kalk oder aus phosphorsaurem Kalk, indem ein Theil der Phosphorsäure durch Vanadinsäure vertreten wird, besteht, zerfällt der Gummit in zwei Varietäten, nämlich in:

a) Phosphor-Gummit und in
b) Vanadin-Gummit.

a) Ueber Phosphor-Gummit.

Der Phosphor-Gummit findet sich zu Johanngeorgenstadt und Joachimsthal in schmalen Trümmern, selten nierenförmig. Amorph. Bruch muschlig bis uneben. Fettglanz. Rothgelb bis hyazinthroth. Strich gelb. Wenig durchscheinend. Härte 2,5—3. Spec. Gew. 3,9—4,2.

Nach der Analyse von Kersten besteht der Phosphor-Gummit aus:

					Gefund. Proport.	Angen. Proport.
Kieselsäure	4,26	2,21			2,20	2,50
Uranoxyd	72,00	12,05			12,00	12,0
Manganoxydul	0,05	0,01	1,71	0,94 Grundmolek.	0,94	1,0
Kalkerde	6,00	1,70		0,77 für $\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,77	0,75
Phosphorsäure	2,30	1,29			1,28	1,25
Wasser	14,75	13,11			13,05	13,0
	99,36					

Die Zusammensetzung des Phosphor-Gummits entspricht demnach der Formel:

$$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 52\dot{\bar{H}}) + \dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}.$$

b) Ueber Vanadin-Gummit.

Durch Wöhler, Kersten, Patera und Andere wurde nachgewiesen, dass der Gummit häufig geringe Mengen Vanadinsäure enthält. Die Rolle, welche dieselbe in diesem Minerale spielt, kann nicht zweifelhaft sein, da wir wissen, dass $\overset{\cdot\cdot\cdot}{V}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ heteromer sind und sich daher in Verbindungen vertreten können, ohne dass diess einen Einfluss auf die Form und sonstige stöchiometrische Constitution der Mineralien ausübt. Bekannte Beispiele sind: Vanadinit und Pyromorphit, Ehlit und Vanadin-Ehlit u. s. w. Die Mischung des Vanadin-Gummits kann also durch die Formel: $(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 52\dot{\bar{H}}) + \dot{Ca}_3(\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}, \overset{\cdot\cdot\cdot}{V})$ ausgedrückt werden.

7) *Ueber Koracit.*

Der Koracit findet sich an der Nordküste des Obersees in Nordamerika.

Derselbe ist amorph. Bruch uneben. Ohne Spaltbarkeit. Farbe pechschwarz. Strich grau. Harzglanz. Härte 3.

Vor dem Löthrohre bleibt der Koracit unverändert und giebt mit Flüssen Uranreaction.

Von Salpetersäure wird der Koracit unter Aufbrausen gelöst.

Nach einer Analyse von Whitney besteht der Koracit aus:

						Gefund. Proport.	Angen. Proport.
Kieselerde	5,60	2,90				3,16	3,00
Thonerde	0,90	0,42	11,01				
Eisenoxyd	2,24	0,67				12,00	12,00
Uranoxyd	59,30	9,92					
Bleioxyd	5,36	0,38	4,48	Grundmolek.	1,77	1,93	2,00
Kalkerde	14,44	4,10		für $\dot{Ca}\ddot{C}$	2,71	2,95	3,00
Kohlensäure	7,47				5,42	5,90	6,00
Wasser	4,64				4,12	4,49	4,50
Talkerde, Manganoxydul	Spuren						
	99,95						

Hiernach entspricht die Zusammensetzung des Koracits der Formel: $(\dot{R}_4\ddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 9\dot{\bar{H}}) + 6\dot{Ca}\ddot{C}$.

Die Zusammensetzung der Uransilicate entspricht demnach folgenden Formeln:

Pittinit	$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 32\dot{\bar{H}})$.
Uranochalcit	$5(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 10\dot{\bar{H}}) + R(As, S)$.
Uranpecherz	$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 22\dot{\bar{H}}) + 9\dot{R}_4\dddot{\bar{U}}$.
Eliasit	$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 36\dot{\bar{H}}) + 4\dot{Ca}\ddot{C}$.
Phosphor-Gummit	$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 52\dot{\bar{H}}) + \dot{Ca}_3\dddot{\bar{P}}$.
Vanadin-Gummit	$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 52\dot{\bar{H}}) + \dot{Ca}_3(\dddot{\bar{P}}, \dddot{\bar{V}})$.
Koracit	$(\dot{R}_4\ddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}_4\ddot{Si} + 9\dot{\bar{H}}) + 6\dot{Ca}\ddot{C}$.

LVI.
Darstellung der Fluorwasserstoffsäure aus Kryolith.

Von

R. Luboldt.

Die geringe Ausbeute und die seltene Reinheit der Fluorwasserstoffsäure, dargestellt nach der bisher gebräuchlichen Methode aus Flussspath, veranlassten mich den Kryolith als Material für die Bereitung der Fluorwasserstoffsäure zu verwenden.

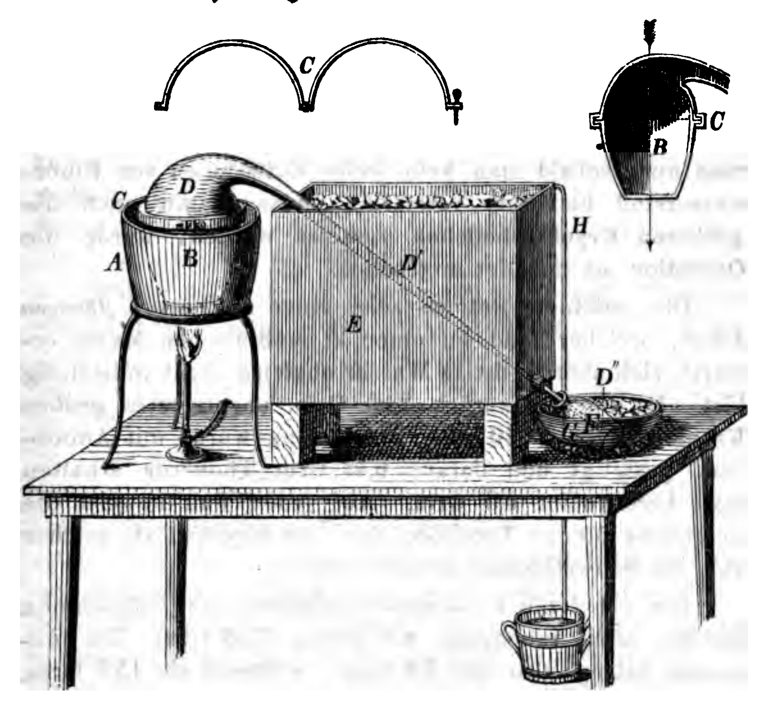
Das Entwicklungsgefäss, dessen ich mich bediente, war entweder ein kleineres aus Platin oder ein grösseres aus Blei. Helm mit Entbindungsrohr ist von Platin. Das Entbindungsrohr, 400 Mm. lang und 5 Mm. weit, geht durch einen geräumigen, blechernen Kühlapparat, welcher mit Eis gefüllt wird, zu welchem, je nach der Jahreszeit, Kochsalz zugesetzt wird. Der Helm ist mit dem Platingefäss durch einen silbernen Ring verbunden, welcher über die hervorstehenden Ränder der beiden Theile des Apparats übergreift. Der Ring ist durch ein Charnier in zwei Halbringe getheilt, deren Enden durch eine Schraube aneinandergezogen werden. Man erreicht so, nachdem vorher das Innere des Ringes mit dünnem Gypsbrei verstrichen, vollkommenen Verschluss.

Herr Geheimrath Mitscherlich, in dessen Laboratorium ich diese Versuche anstellen durfte, hatte die Güte, mir den von ihm vervollkommneten Apparat zum Gebrauche zu überlassen. Ich füge zum besseren Verständnisse die Zeichnung des Apparates und seiner Theile auf nebenstehender Seite bei.

Die Gefässe wurden im Luftbade erwärmt, indem dieselben auf feste Drahtdreiecke mit hohen Füssen in die Kapelle gestellt wurden; eine sehr empfehlenswerthe Methode, der Erwärmung im Sandbade in den meisten Fällen vorzuziehen.

Als Vorlage diente entweder eine silberne Flasche, worin die dem Versuche entsprechende Menge Wasser sich befand oder eine Platinschale mit der nöthigen Menge Wassers. Flasche und Schale wurden mit Eis umgeben.

Ein Atom Kryolith ($3NaFl + AlFl_3 = 2530$) erfordert 9 Atome Schwefelsäurehydrat ($9\dot{H}\dddot{S} = 5625$), oder 1 Theil Kryolith, 2,33 Schwefelsäurehydrat, um daraus saures schwefelsaures Natron und neutrale schwefelsaure Thonerde zu erhalten. Es wurden auf 1 Theil Kryolith 2,5 Theile Schwefelsäurehydrat genommen.



A. Luftbad.
B. Entwickelungsgefäss.
C. Ring mit Charnier.
D. *D'*. *D''*. Helm mit Entbindungsrohr.
E. Blecherner Kühlapparat.
F. Vorgelegte Flasche.
G. Gefäss zum Kühlen der Vorlage.
H. Ableitungsrohr für das Wasser des Kühlapparates.

1. *Versuch.*

30 Grm. Kryolith und 75 Grm. Schwefelsäurehydrat wurden im Platingefässe gemengt und bei sehr gelindem Feuer zersetzt. Das Entbindungsrohr tauchte in eine 15 Grm. Wasser haltende Platinschale mit seiner Mündung zur Hälfte in das Wasser ein. Die Entwickelung von Fluorwasserstoff geht ruhig von Statten, nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunde wurde die Entwickelung etwas lebhafter, liess aber sehr bald nach. Die Absorption geschieht leicht; man wird wenig von Fluorwasserstoffdämpfen belästigt, da dieselben abgekühlt nahe dem Condensationspunkte sind; gleichwohl erhält man auch in den günstigsten Fällen nur etwas weniges mehr als die Hälfte der berechneten Menge Fluorwasserstoffsäure. Nach 3 Stunden gelinden Feuerns, was man nur, sobald man kein freies Entweichen von Fluorwasserstoff bemerkt, verstärken muss, damit auch die gröberen Kryoliththeilchen zersetzt werden, wurde die Operation als beendet angesehen.

Die geöffnete Retorte zeigt einen *vollkommen flüssigen Inhalt*, welcher bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, sich aber leicht in Wasser obgleich nicht vollständig löst. Es blieben zurück 2,95 Grm. unzersetztes grobes Kryolithpulver = 10 p.C. Die Lösung wurde mit Ammoniak gesättigt und daraus 6,45 Grm. Thoherde erhalten statt berechneter 6,6 Grm. Auf jeden Fall beweist die gefundene Menge Thonerde, dass der Kryolith als solcher von der Schwefelsäure zersetzt wird.

Die erhaltene Fluorwasserstoffsäure war vollkommen farblos, nicht rauchend; sie betrug 22,8 Grm. Die Zunahme betrug also nur 7,8 Grm., während sie 15,7 Grm. hätte betragen sollen, wenn alles absorbirt worden wäre. Durch Neutralisation derselben mit einer titrirten Kalilösung wurden 36 p.C. Fluorwasserstoff gefunden. Die erhaltene Fluorwasserstoffsäure ist chemisch rein. Im Wasserbade verflüchtigt wurde *kein* Rückstand erhalten. Der Platintiegel, worin die Verdampfung vorgenommen worden war, wurde mit einigen Tropfen Wasser ausgespült, Chlorbaryum gab darin keine Reaction auf Schwefelsäure. Die mit einer

Kalilösung neutralisirte Säure giebt keinen Niederschlag von Kieselfluorkalium, welchen man stets erhält, wenn man die Säure aus Flussspath bereitet.

2. *Versuch.*

Dem Schwefelsäurehydrat so viel Wasser zuzusetzen, dass sich $\dot{N}a\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ bilden könne, erwies sich als verfehlt. Die Ausbeute an Fluorwasserstoff beträgt dabei nur 12 p.C. von der berechneten Menge. Die Masse schmilzt nicht trotz sehr starken Feuerns.

3. *Versuch.*

Es wurde über freiem Feuer die beim ersten Versuche angegebene Menge der Zersetzung unterworfen. Einer plötzlichen lebhaften Gasentwickelung folgte ein rasches Uebersteigen in das Kühlrohr, worin Alles erstarrte. In der Retorte blieb nur wenig zurück.

4. *Versuch.*

300 Grm. fein gepulverter Kryolith und 750 Grm. Schwefelsäurehydrat wurden in einem Bleigefäss, welches davon zu $\frac{3}{5}$ gefüllt war, zersetzt. Die innige Vereinigung beider Körper wurde mit einem Holzstabe bewerkstelligt. Das Gefäss wurde in der Kapelle eines Windofens auf ein Dreieck gesetzt und mit Kohlen gefeuert. Der Verschluss durch den Helm wurde so hergestellt, dass Letzterer in eine Rinne an der Oeffnung der Bleiflasche eingelassen wurde, welche mit Gypsbrei verstrichen war. (Vergl. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. Bd. I. 2. p. 218.) Die Dämpfe wurden in eine silberne Flasche geleitet, in welcher sich 100 Grm. Wasser befanden. Die Mündung der Röhre befand sich 0,75″ von der Oberfläche des Wassers entfernt. Die Flasche selbst war überall mit Eis umgeben. Die Entwickelung geht ruhig vor sich; man wird wenig von Dämpfen belästigt. Nach 3 Stunden gelinden Feuerns erfolgte eine lebhafte Entwickelung, aber *kein Steigen* noch *Spritzen* hat stattgefunden. Nach 9 Stunden zeigten sich keine entweichenden Dämpfe mehr, obgleich in den letzten beiden Stunden

stärker gefeuert worden war; doch nicht so stark, dass Schwefelsäure hätte übergehen können. Der Inhalt der Bleiflasche war vollkommen flüssig; am Boden befand sich unzersetztes grobes Pulver von Kryolith (45 Grm. = 15 p.C.).

Die Ausbeute an Fluorwasserstoff betrug 78,5 Grm. statt 143,7 aus den zersetzten 255 Grm. Kryolith. Durch Titriren wurden 44 p.C. Fluorwasserstoff darin gefunden. Die Säure raucht äusserst schwach an der Luft. Sie setzt nach einigen Tagen weisses Fluorsilber ab, welches man leicht durch Filtriren durch gewöhnliches Filtrirpapier auf einem Guttaperchatrichter beseitigen kann. Etwas Fluorsilber bleibt immer noch gelöst, wie diess die Reaction mit Schwefelwasserstoffammoniak erweisst. Sie enthält keine Schwefelsäure, eben so wenig Fluorkiesel.

Ein hiesiger Fabrikant, Herr Schering, stellt für einige Fluorpräparate zur Photographie Fluorwasserstoffsäure im Grossen dar. Herr S. erhält aus 10 Pfd. Flussspath und 20 Pfd. Schwefelsäure von 1,830 2½ Pfd. Fluorwasserstoffammoniak = 1⅓ Pfd. Fluorwasserstoff (oder 52,8 Th. statt 100 Th.). Herr S. feuert dabei während 48 Stunden. Die rohe Fluorwasserstoffsäure enthält frisch bereitet viel Fluorblei, setzt dasselbe aber schon nach 8 Tagen zum grössten Theile ab, so dass man es durch Filtriren trennen kann. Immer aber beträgt der feste Rückstand 0,1 — 0,15 p.C., darunter auch Alkalien. Behufs der Reinigung habe ich in dem oben erwähnten Apparate diese Säure einer Destillation unterworfen. In Zeit von 1½ Stunden war die Rectification von 100 Grm. roher Säure, welche 82 Grm. Destillat gaben, vollendet. Das Destillat einer 47 p.C. anzeigenden Säure gab keinen Rückstand beim Verdampfen, zeigte aber nur noch einen Gehalt von 22,5 p.C. Fluorwasserstoff.

Für die Zwecke des chemischen Laboratoriums kann ich die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure aus Kryolith nach der oben angeführten Weise sehr empfehlen. Man erhält eine reine starke Säure und hat die grosse Annehmlichkeit, dass, wenn man den Apparat auseinandernimmt, während der Inhalt noch flüssig ist, die Reinigung desselben in wenigen Augenblicken geschehen ist, während bei der Darstellung aus Flussspath man Mühe hat, das

poröse Haufwerk von schwefelsaurem Kalke und unzersetztem Flussspathe, ohne dem Gefäss dabei Schaden zu thun, herauszubringen.

Ob bei dem ziemlich hohen Preise des Kryoliths (6—7 Mal theurer als Flussspath) auch der Fabrikant sich desselben mit Vortheil bedienen kann, lasse ich dahingestellt. Doch steht zu erwarten, dass die Herren Fabrikanten noch eine grössere Ausbeute bekommen werden, wenn sie die bleiernen Entbindungsröhren recht lang wählen und dieselben durch gute Kühlapparate gehen lassen.

LVII.

Die Destillationsproducte der Boghead-Kohle.

Die weiteren Untersuchungen über das Destillationsproduct des Torbanehill-Minerals (Boghead-Kohle), aus welchem früheren Mittheilungen zufolge Hexylen und Heptylen abgeschieden waren (s. dies. Journ. LXXIV, 253) haben Gr. Williams (Chem. Gaz. 1858. No. 374, 375 und 379) zur Kenntniss noch anderer Kohlenwasserstoffe geführt.

Die Boghead-Naphtha ist ein Handelsartikel und wird als eine fast farblose Flüssigkeit mit einem sehr characteristischen von dem des Steinkohlenöls ganz verschiedenem Geruch verkauft. Sie hat bei +15° C. ein specifisches Gewicht von 0,750, also weit geringer als selbst das gereinigte Steinkohlenöl, welches meist aus Benzin besteht und 0,850 spec. Gew. hat. Nichts desto weniger liegt ihr niedrigster Siedepunkt bei der ersten Rectification zwischen 143—148° C. und das Thermometer steigt stetig bis zum Siedepunkt des Quecksilbers.

Wird der erste fractionirte Antheil wieder destillirt, so erhält man viel Flüssigkeit zwischen 121—126° und bei sechsmaliger Wiederholung zuletzt ein Destillat von 98,5° Siedepunkt. Vermöge dieses Verfahrens wurden die rohen

Kohlenwasserstoffe durch tausend Destillationen in eine Anzahl Fractionen von nahezu constanten Siedepunkten zerlegt.

Zu prüfen, ob diese Fractionen aus Gemengen beständen, wurden sie mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure behandelt, wobei eine Scheidung in zwei Theile eintrat. Das oben auf Schwimmende wiederholt mit Säure und zuletzt mit Kalilauge behandelt und endlich nach dem Trocknen mit Kalistücken über Natrium rectificirt, bildet eine farblose Flüssigkeit von 0,725 spec. Gew. und angenehmen Maiblumen-Geruch, die selbst bei niedriger Temperatur sehr flüchtig ist.

Die Entscheidung über die Constitution der erhaltenen Producte wurde gesucht in der genauen, auf besondere Art modificirten Elementaranalyse im Verein mit der Bestimmung der Dampfdichte und des Siedepunkts. Man bestimmte in jedem Fall die Dampfdichten von mehreren fractionirten Antheilen, welche in der Nähe des bekannten Siedepunktes derjenigen Kohlenwasserstoffe übergingen, mit welchen man die fraglichen Destillate für identisch hielt. Die Differenzen zwischen den Siedepunkten und Dampfdichten der verschiedenen Radicale Propyl $C_{12}H_{14}$, Butyl $C_{16}H_{18}$ u. s. w. sind weit merkbarer als die der procentigen Zusammensetzung und daher musste ihnen ein gewichtiges Wort in der Entscheidung zukommen.

Die *Kohlenwasserstoffe, welche durch Salpeter-Schwefelsäure nicht angegriffen werden*, gehören zu der Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$ und sind identisch mit den Radicalen der homologen Reihe der gewöhnlichen einatomigen Alkohole.

Propyl. Aus der rohen Naphtha lieferte der Antheil von 0,735 spec. Gew. mit sehr concentrirter Salpetersäure keine zwei Schichten Flüssigkeit, aber bei Destillation im Wasserbade ging eine farblose Flüssigkeit über, die so lange wiederholt eben so behandelt, bis die Säure mit Wasser keine milchige Trübung mehr gab, mit Kalilauge und Kalistücken getrocknet, und über Natrium destillirt hauptsächlich zwischen 65—71° C. überging.

Diese Flüssigkeit hatte die Zusammensetzung und Dampfdichte des Propyls, nämlich:

	Gefunden.		Berechnet.		Berechnet.
C_{12}	83,7	83,7	83,7	Dampfdichte 2,956	2,972
H_{14}	16,7	16,3	16,3		

Sein spec. Gew. war = 0,6745 bei + 18° und auch der Siedepunkt stimmt, wie sich später zeigen wird, mit dem erwarteten überein.

Die bei der eben erwähnten Behandlung resultirende Nitroverbindung bestand wesentlich aus Nitrobenzol und gab bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung Anilin und Azobenzid.

Butyl. Dieses wurde aus dem zwischen 115 und 121° übergegangenen Destillat nach der vorigen Methode abgeschieden. Eine Anzahl Fractionen davon, deren Siedepunkt zwischen 104° und 129° lagen, hatten spec. Gew. zwischen 3,63 und 4,11, und darnach musste, correspondirend der für das Butyl berechneten Dampfdichte, der Siedepunkt des Butyls aus der Boghead-Naphtha zwischen 116° und 121° liegen. Die Dampfdichte des bei dieser Temperatur siedenden Antheils war = 3,883, die Rechnung für das Butyl fordert 3,9387, Kolbe fand 4,053, Würtz 4,070. Diese Zahlen stimmen alzo ziemlich nahe überein, ebenso die Analysen für die Formel $C_{16}H_{18}$; aber der Siedepunkt ist bedeutend höher als der von Kolbe für das durch Elektrolyse dargestellte (108°) und der von Würtz für das aus Jodbutyl gewonnene Butyl. Das spec. Gew. des Butyls ergab sich = 0,6945 bei + 18°, wohl übereinstimmend mit Kolbe's Zahl (0,6940).

Die Zahlen der Analysen, von denen No. 4. mit reinstem Material ausgeführt wurde, sind:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet.
C_{16}	84,1	84,2	84,0	83,9	84,2
H_{18}	15,7	—	15,7	15,9	15,8

Amyl. Die nach Behandlung mit Salpetersäure fractionirten Antheile zwischen 154° und 169° besassen spec. Gew. zwischen 4,82 und 5,11 und unter diesen stimmt das für Amyl berechnete mit dem des Antheils, der zwischen 154 und 160° überging. Dieser Antheil, wiederholt fractio-

nirt, gab bei der sechszehnten Destillation ein zwischen 157 und 160° destillirendes Product, welches 84,4 p.C. Kohlenstoff und 15,7 p.C. Wasserstoff enthielt, also sehr wohl mit den Zahlen Frankland's und Würtz's für die Formel $C_{20}H_{22}$ übereinstimmt. Die Dampfdichte war 4,930 (berechnet 4,906) Frankland 4,899, Würtz 4,956. Das spec. Gew. bei +18° = 0,7365, Frankland bei +11° = 0,7704, Würtz bei 0° = 0,7413.

Durch Behandlung des Amyls mit dem ersten Salpetersäurehydrat bildet sich eine Nitrosäure, wovon später.

Caproyl fand sich in dem Destillat zwischen 199° und 202°. Die Zusammensetzung

	Gefunden.	Berechnet.
C_{24}	84,6	84,7
H_{26}	15,8	15,3

stimmte gut mit der von Brazier und Gossleth gefundenen (s. dies. Journ. LIV, 217) und eben so der Siedepunkt 202° und die Dampfdichte 5,83 mit der berechneten 5,8735 (Würtz fand 5,983).

Die Substanz musste durch mehrfache Destillationen über Natrium von der hartnäckig anhängenden Nitroverbindung gereinigt werden und war dann farblos und fast geruchlos und von 0,7568 spec. Gew. bei +18° (Würtz = 0,7574 bei 0°).

Da aus den angeführten Kohlenwasserstoffen sich keine bestimmten Verbindungen mit andern wohl characterisirten Körpern darstellen lassen, da ferner nach den zur Zeit vorliegenden Daten die Differenzen der Siedepunkte einfacher oder zusammengesetzterer Radicale kein einfaches Gesetz befolgen und da endlich diese mit den isomeren Radicalen beinahe dieselben Siedepuncte haben, so lässt sich für die Identität der Kohlenwasserstoffe der Boghead-Naphtha mit den Alkoholradicalen nur der mehr erwähnte Grund anführen, nämlich Gleichheit der Siedepunkte und Dampfdichten.

Folgende Tabelle enthält die bisher bekannten Zahlen der Siedepunkte, spec. Gew. und Dampfdichten der besprochenen Kohlenwasserstoffe:

	Siedepunkte.			Spec. Gew. zwischen 0° u. 18° genommen.			Dampfdichten.			Berechn.
Propyl	68° (Williams)			0,6745 (Williams)			2,96 (Williams)			2,97
Butyl	108° (Kolbe)	106° (Würtz)	119° (Williams)	0,6940 (Kolbe)	0,7057 (Würtz)	0,6945 (Williams)	4,053 (Kolbe)	4,07 (Würtz)	3,88 (Williams)	3,94
Amyl	155° (Frankland)	158 (Würtz)	159 (Williams)	0,7704 (Frankland)	0,7413 (Würtz)	0,7365 (Williams)	4,899 (Frankland)	4,956 (Würtz)	4,93 (Williams)	4,91
Caproyl	202° (Würtz)	202° (Brazier) (Gossleth)	202° (Williams)	0,7574 (Würtz)	0,7568 (Williams)		5,983 (Würtz)	5,83 (Williams)		5,87

Die gebromten Producte der Boghead-Naphtha.

Das bei der vierzehnten Rectification zwischen 71° und 77° C. übergehende Destillat wurde so lange zu Brom, über welchem sich eine Schicht Wasser befand, hinzugesetzt und damit geschüttelt, bis nur noch wenig Brom im Ueberschuss war, welches man durch Quecksilber wegnahm. Das farblose gebromte Product befand sich unter dem etwas sauren Wasser, und wenn es lange Zeit mit Wasser in Berührung blieb, so bildete sich unter ihm eine farblose Schicht von gewässerter Bromwasserstoffsäure $HBr + 5\dot{H}$ von 1,320 spec. Gew. bei 18° C.

Wurde das rohe bromhaltige Oel für sich destillirt, so entwichen zuerst das Benzol und die oben erwähnten Radicale und die Anwesenheit des Benzols wurde durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure und Darstellung des Anilins aus dem Nitrobenzol constatirt. Bei fernerer Destillation stieg von 80° bis 123° der Siedepunkt sehr schnell, von da an aber nur langsam, weil noch die letzten Antheile von Benzol und den Radicalen stark anhafteten. Bei 150° trat heftige Entwickelung von Bromwasserstoff und einer die Augen zu Thränen reizenden Substanz ein, dabei wurde das Destillat schön blau. Um weitere Zersetzung zu verhüten, zerlegte man den Retorteninhalt durch alkoholische Kalilösung und erhielt ein farbloses Bromproduct von starkem Geruch und hohem specifischen Gewicht. Dasselbe hatte keinen constanten Siedepunkt, obwohl das zu seiner Darstellung verwandte nahezu einen solchen hatte, sondern es kochte zwischen 80° und 150°. Die Zusammensetzung desselben, welche ursprünglich $C_{12}H_{11}Br$ gewesen war, hatte sich in $C_{12}H_{11}BrO$ umgewandelt uud zwar in Folge der Zersetzung von Wasser, wobei sich die oben erwähnte Bromwasserstoffsäure gebildet hatte.

Die Zersetzung der Bromverbindung mittelst Natrium in der Wärme gab ausser fettigen und kohligen Materien einen Kohlenwasserstoff, der bei 71° kochte und wider

Erwarten aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestand. Seine Dampfdichte war = 3,02 und seine Zusammensetzung demnach $C_{12}H_{12}$ = (Hexylen) *Caproylen*. Es ist also dieser Kohlenwasserstoff identisch mit dem in der Naphtha ursprünglich enthaltenen und kein Zersetzungsproduct im gewöhnlichen Sinne des Worts, und er hat sich regenerirt mittelst einer Zersetzung, wie sie auch Berthelot und de Luca bei dem Propylen beobachteten (s. dies. Journ. LXVIII, 493).

Das Destillat der Naphtha von 83—88° Siedepunkt wurde ebenso wie vorher angegeben, mit Brom behandelt und das gebromte Product nach Behandlung mit alkoholischer Kalilösung mit Natrium zerlegt, aber diessmal in der Kälte, um die Angabe Bouis' zu prüfen, dass sich dabei ein anderer Kohlenwasserstoff entwickele (s. dies. Journ. LXII, 268—69). Aber das Resultat war dasselbe wie bei dem vorigen Fractionstheil, es bildete sich derselbe Kohlenwasserstoff, welcher in der Naphtha von dem angegebenen Siedepunkt enthalten sein musste. Man erhielt durch fractionirte Destillation des aus dem mit Natrium behandelten Bromproduct gewonnenen Oels vier Antheile von 82°, 85°, 90° und 99° Siedepunkt, die alle sehr nahe die Zusammensetzung C_nH_n zeigten und Dampfdichten von 3,19—3,32 besassen. Der Antheil von 99° stimmte mit der Dampfdichte des *Oenanthylens* $C_{14}H_{14}$ am besten überein, das spec. Gew. desselben war = 0,7184 bei 17°. Auch bei dieser Zersetzung mittelst Natrium hinterblieb eine grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle und es hatten sich kleine aber deutliche Mengen von fettigen Säuren gebildet.

Diese Regenerirung des Heptylens (Oenanthylens) hat also im vorliegenden Fall auf gleiche Weise stattgefunden wie in Limpricht's Versuchen (s. dies. Journ. LXXII, 382) aus dem Chlorönanthyl; es ist übrigens auffallend, dass Chlorönanthyl bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Natrium wirkt.

Die Siedepunkte, spec. Gew. und Dampfdichten nachstehender Kohlenwasserstoffe sind bisher so gefunden.

	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Dampfdichten. Berechn.	Gef.
Amylen $C_{10}H_{10}$	35° Frankland.	—	2,422	2,386
Caproylen $C_{12}H_{12}$	55° Frémy.	—	2,904	2,875
(Hexylen)	71° Williams.	—	—	3,020
Oenanthylen $C_{14}H_{14}$	99° Williams.	0,718 bei 17°.	3,386	3,320
(Heptylen)				
Caprylen $C_{16}H_{16}$	108° Cahours.	0,708	3,875	3,900
(Octylen)	125° Bouis.	0,723 bei 17°.	—	3,920
Pelargylen $C_{18}H_{18}$	110° Frémy.	—	4,359	4,488
(Nonylen)				

LVIII.

Eine neue Bildungsweise des Ferridcyankaliums.

Von

Franz Reindel.

Vor einiger Zeit habe ich in diesem Journale mehrere Doppelcyanüre beschrieben, welche durch die Einwirkung alkalischer Basen auf Kaliumeisencyanid bei Gegenwart eines reducirenden Mittels (Milchzucker, Krümelzucker, schweflige Säure) entstehen. Damals stellte ich mir die Aufgabe, Verbindungen zu gewinnen, welche nach den allgemeinen Formeln:

$$\left.\begin{matrix}3R\\M\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy \text{ und } \left.\begin{matrix}2R\\M\\X\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy.$$

zusammengesetzt sind. Neben diesen habe ich noch eine Reihe von Doppelsalzen, welche in einer bald erscheinen- Arbeit beschrieben werden, von folgender Zusammensetzung erhalten:

$$\left.\begin{matrix}2R\\2M\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy.$$

Diese entstehen:

a) durch doppelte Umsetzung des Liebig'schen Kalium-Baryumsalzes und eines schwefelsauren Alkalis z. B.:

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Ba\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy+2NH_4O,SO_3=\left.\begin{matrix}2K\\2NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy+2BaO,SO_3,$$

b) durch Behandlung der Ferridcyanverbindungen $\left.\begin{matrix}2R\\M\end{matrix}\right\}3Cy.2FeCy$ mit der Basis MO und Krümelzucker oder Milchzucker:

$$\left.\begin{matrix}2R\\M\end{matrix}\right\}3Cy.2FeCy+MO=\left.\begin{matrix}2R\\2M\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy+O.$$

c) indem man die weisse Substanz von Williamson mit einer alkalischen Basis digerirt, z. B.

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Fe\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy+2NH_4O=\left.\begin{matrix}2K\\2NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy+2FeO.$$

Da durch ozonisirten oder activen (jeden eben aus einem Oxyde freiwerdenden) Sauerstoff die Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in rothes rasch vor sich geht, so musste bei Betrachtung der ersten dieser drei Zersetzungsgleichungen der Gedanke nahe liegen, dass durch ein doppeltschwefelsaures Alkali in Gegenwart eines Sauerstoff abgebenden Körpers aus dem Liebig'schen Kalium-Baryumsalz Kaliumeisencyanid gebildet werden müsse.

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Ba\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy+KO,2SO_3+O=3KCy.Fe_2Cy_3$$
$$+2BaO,SO_3.$$

Dieser Process geht in wenigen Minuten schon in der Kälte vor sich, wenn Braunstein als Oxydationsmittel benutzt wird. In gleicher Weise bildet sich durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd aus gelbem Blutlaugensalz rasch das rothe.

Bei dieser Gelegenheit sehe ich mich veranlasst, eine frühere Angabe von mir, über das Natriumeisencyanid, zu berichtigen. Bekanntlich giebt Bette an, dass dasselbe rubinrothe Prismen bilde, die an der Luft zerfliessen; Kramer hingegen beschreibt sie als grüne, durchsichtige Säulen, welche an der Luft verwittern. Bei längerer Beobachtung*) des von mir dargestellten Natriumeisencyanids,

*) Früher bestätigte ich die Angabe Kramer's in Bezug auf das Verhalten an der Luft.

in Farbe und Krystallgestalt mit dem von **Bette** beschriebenen übereinstimmend fand ich, dass es je nach dem Feuchtigkeitsgrad und der Temperatur der Luft Wasser anzieht und verwittert, also den wenigen hygrometrischen Salzen zuzuzählen sei.

LIX.

Zur Darstellung des Kupferoxydammoniaks.

Die meisten basischen Kupferoxydsalze, sowie das Kupferoxydhydrat, geben mit Salmiakgeist blaue Lösungen, welche die Eigenschaft haben, Cellulose ohne Veränderung ihrer Substanz aufzulösen. — Nach meinen bisherigen Erfahrungen besitzt dieses Lösungsvermögen die gesättigte ammoniakalische Lösung des *basisch-kohlensauren Kupferoxyds* in höchstem Grade. Um dieselbe zu erhalten, fällt man eine Lösung von Kupfervitriol mit kohlensaurem Natron, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn gut aus, trocknet ihn auf dem Wasserbade etwas ab, so dass er sich pulvern lässt und schüttelt ihn in einer gut verschliessbaren Flasche mit Ammoniak-Flüssigkeit von 0,945 spec. Gew. Ich habe gefunden, dass sowohl schwächerer als stärkerer Salmiakgeist den Niederschlag in geringerem Grade löst. Immerhin ist das basisch-kohlensaure Kupferoxyd leichter in Ammoniak löslich als andere basische Kupferoxydsalze und Kupferoxydhydrat, und hierin liegt wohl der Grund, warum seine Lösung ein stärkeres Lösungsvermögen für Baumwolle etc. zeigt.

Dass das reine, unverbundene Kupferoxydammoniak und nichts Anderes das eigentliche Auflösungsmittel für die Cellulose ist, beweist am unzweideutigsten die Thatsache, dass die blaue Flüssigkeit, die man erhält, wenn man fein zertheiltes Kupfer bei Zutritt der Luft mit Ammoniak-Flüssigkeit in Berührung lässt, jenes Lösungsvermögen ebenfalls besitzt.

Peligot*) hat diese Flüssigkeit zuerst als Lösungsmittel für die Cellulose angewandt und empfiehlt dieselbe, da sie sich sehr leicht bereiten lässt, als Reagens bei physiologischen Untersuchungen. Er stellt sie dar, indem er Ammoniak-Flüssigkeit wiederholt durch Kupferdrehspähne, die sich in einem Vorstoss (*Alonge*) befinden, fliessen lässt und bemerkt, dass die Auflösung ziemlich rasch unter Wärmeentwickelung stattfinde. Ich habe die Versuche von Peligot wiederholt und gefunden, dass man die Auflösung sehr befördern kann, wenn man die Ammoniak-Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Salmiaklösung versetzt und statt der Drehspähne von Kupfer, Cementkupfer verwendet. Man erhält auf diese Weise eine sehr starke Lösung von Kupferoxydammoniak, welche mit überraschender Leichtigkeit Baumwolle auflöst. — Nach der Angabe von Peligot löst die Kupferoxydammoniak-Flüssigkeit ein ihrem Gehalt an Kupfer gleiches Gewicht Cellulose.

E. Schweizer.

LX.

Ueber Cyanuräther und Diäthylcyanursäure.

Die schon früher (s. dies. Journ. LXXIV, 74) mitgetheilten Resultate über die Zerlegung des Cyanuräthers durch Alkalien veröffentlichen A. Habich und H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 101) ausführlich.

Bei der Destillation des zweifach-cyanursauren Kalis, $C_6N_3K_2HO_6$, mit dem gleichen Volum schwefelsauren Kalis über freiem Feuer geht ein gelbliches übelriechendes Destillat über, welches aus Cyanuräther, kohlensaurem Ammoniak, Aethylamin, Cyanäthyl und andern Stoffen besteht und nur theilweise krystallisirt. Dasselbe löst sich fast klar in kochendem Weingeist und das Filtrat giebt

*) *Sur la composition de la peau des vers à soie. Compt. rend. XLVII, 1034.*

zuerst einen flockigen Niederschlag, dann rhombische Krystalle des *Cyanuräthers*, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein und bestimmbar sind. Aus Wasser, worin er leicht löslich ist und aus sehr verdünntem Weingeist erhält man auch Krystalle. Er schmilzt bei 85°, siedet bei 276° und hat 7,4 Dampfdichte. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich sehr reichlich. In Säuren löst er sich unzersetzt, selbst in salpetriger Salpetersäure. Die Darstellung des Cyanuräthers aus Jodäthyl und cyanursaurem Silberoxyd bei 120° gelingt zwar, ist aber nicht vortheilhaft. Die Analyse des Aethers ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3O_6 = 3.(C_4H_5O), C_6N_3O_6$, in 100 Th.

					Berechnet.
C	50,7	50,6	50,8		50,7
H	8,1	7,0	7,1		7,0
N	—	—	—	19,7	19,7

Von Phosphorchlorid wird der Aether nicht angegriffen, auch nicht in der Wärme.

Die durch Einwirkung von Barytwasser auf Cyanuräther gebildete ölartige Substanz $C_{16}H_{17}N_3O_4$, welche zwischen 170 und 200° sich in Cyansäureäther und Diäthylharnstoff zersetzt, entsteht aus dem Cyanuräther durch Assimilation der Elemente des Wasser $C_{18}H_{15}N_3O_6 + 2\dot{H} = C_{16}H_{17}N_3O_4$ und $2\ddot{C}$.

Der *Cyansäureäther* ist farblos dünnflüssig, von sehr penetrantem Geruch, siedet bei 60° und zersetzt sich mit Wasser.

Der *Diäthylharnstoff*, zuerst gelblich erhalten, wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether völlig farblos. Er bildet lange glatte Prismen, $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_2{}^{H_2}_{(C_4H_5)_2}O_2N_2$, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind, bei 106° schmelzen und bei 250° unzersetzt destilliren. Mit Kalilauge oder Kalkhydrat erhitzt zerlegen sie sich in Kohlensäure und Aethylamin ($C_{10}H_{12}N_2O_2 + 2\dot{H} = 2.C_4H_7N$ und $2\ddot{C}$).

Die Verbindung der Salzsäure mit dem Cyansäureäther, in welche der mit Chlorwasserstoff behandelte Diä-

thylharnstoff zerfällt, kann auch direct durch Synthese gewonnen werden.

Durch Chlor zerfällt Diäthylharnstoff in salzsauren Cyanäther und salzsaures Aethylamin, aber es entstehen noch andere Nebenproducte, wie die Braunfärbung der Masse verräth.

Chlor wirkt auf trocknen Cyanuräther erst bei 150° ein, unter Salzsäureentwickelung bildet sich eine schwach gelbliche zähe Masse, die in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt einen syrupartigen Körper liefert. Dieser wird über Schwefelsäure durchsichtig, hart, selten krystallinisch, ist in gelinder Wärme flüssig und zersetzt sich beim Destilliren; er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, wird durch Silbersalz nicht gefällt und besteht aus *gechlortem Cyanuräther*, $C_{18}H_{11}Cl_4N_3O_6$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	30,6	31,9	30,8
H	3,5	3,3	3,1
Cl	39,5	40,0	40,4

Durch weingeistige Kalilösung zersetzt sich der gechlorte Cyanuräther schon in der Kälte in kohlensaures Kali, Chlorkalium und eine Verbindung, die dem gechlorten Cyanuräther sehr ähnelt, aus $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$ besteht und nicht weiter untersucht ist.

Diäthylcyanursäure ist in den Mutterlaugen enthalten, aus denen der meiste Cyanuräther auskrystallisirt ist. Man verdunstet sie zum Syrup, kocht diesen mit Barytwasser, wobei flüchtige Basen (Methyl- und Aethylamin?) entweichen, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft das Filtrat ein. Nachdem sich die oben erwähnte ölartige Substanz, $C_{16}H_{17}N_3O_4$ abgeschieden, erhält man nach längerem Stehen krystallinische Rinden von diäthylcyanursaurem Baryt, welcher durch Schwefelsäure in heisser wässriger Lösung zersetzt wird. Aus dem Filtrat scheidet sich die Diäthylcyanursäure in durchsichtigen harten Krystallen aus, welche dem hexagonalen System angehören, bei 173° schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und aus $C_{14}H_{11}N_3O_6$ bestehen, in 100 Th.

			Berechnet.
C	45,0	45,1	45,4
H	6,1	6,3	5,9

Die Diäthylcyanursäure löst sich leicht in heissem Wasser, in Aether, Weingeist und verdünnten Alkalien, ohne sich mit letztern zu verbinden. Die heisse ammoniakalische Lösung giebt bei Zusatz von Silbersalpeter beim Erkalten nadelförmige Krystalle des Silbersalzes, $C_{14}H_{10}AgN_3O_6$, mit essigsaurem Kupferoxyd einen rosenrothen krystallinischen Niederschlag (der mit Ammoniak blaue Nadeln bildet), mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Bleioxyd krystallinische farblose Niederschläge.

Kalilauge und Barytwasser greifen die Säure nur schwer an, in zugeschmolzenen Röhren bildet sich Aethylamin mit Barytwasser, mit schmelzendem Kali Aethylamin und wahrscheinlich auch Ammoniak.

Der oben angeführte flockige Niederschlag, welcher sich bei der Lösung des rohen Cyanuräthers in Weingeist abscheidet, ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich, aber leicht in salzsäurehaltigem. Er ist nicht krystallinisch, getrocknet gelblich weiss, zersetzt sich bei 256° unter Abscheidung von Kohle und Sublimiren feiner weisser Nadeln, und enthält 39,3 p.C. C, 5,4 p.C. H und 37,4 p.C. N.

Bei der Destillation des Diäthylharnstoffs geht zugleich eine Substanz über, die in kaltem Weingeist schwer löslich ist, aus heissem Wasser in weichen filzigen Nadeln krystallisirt, schmelzbar und sublimirbar ist und in ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag giebt.

Die Substanz enthielt 45,3—44,9 p.C. C, 6,4—6,7 p.C. H und die Silberverbindung 26,2 p.C. Ag, 30,2 p.C. C und 4,4 p.C. H.

LXI.
Verwandlung des Guanins in Xanthin.

Die Aehnlichkeit des Sarkins mit dem Guanin (s. dies. Journ. LXXVI, 355) und die nahe Beziehung beider in ihrer Zusammensetzung, welche wie die der Benzoësäure zur Benzaminsäure oder der Essigsäure zum Glykokoll ist, veranlasste A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 141), eine Untersuchung der Oxydationsproducte des Guanins anzustellen.

Wenn man die gelbe Nitroverbindung, welche aus Guanin durch Salpetersäure sich bildet, in Salzsäure oder besser in Alkalien gelöst, der Reduction mit Zink oder Eisenvitriol unterwirft, so scheidet aus der alkalischen Lösung Essigsäure einen farblosen Niederschlag aus, der von Guanin und Sarkin verschieden ist und alle Eigenschaften des Xanthins besitzt.

Er löst sich schwer in kochendem Wasser (in 723 Th.) und noch schwieriger in kaltem (1950), leichter in Salzsäure, starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, am leichtesten in Alkalien. Aus der wässrigen Lösung scheidet er sich flockig oder pulverig oder beim Verdampfen häutig, durchaus unkrystallinisch ab, aus der alkalischen in krystallinischen Blättchen. Die Zusammensetzung, bei 100—110° getrocknet, ist $C_{10}H_4N_4O_4$, in 100 Th.:

						Berechnet.
C	39,5	39,8	39,5	—	—	39,5
H	3,1	3,1	3,0	—	—	2,6
N	—	—	—	37,4	36,3	36,8
O	—	—	—	—	—	21,1

Diese Zusammensetzung stimmt also mit der von Marcet's Xanthin überein und die Verwandlung des Guanins in Xanthin geschieht demnach so: $C_{10}H_5N_5O_2 + O_3 = C_{10}H_4N_4O_4, N$ und $\dot{H}$.

Bei 100° verlor das Xanthin wenig an Gewicht und veränderte sich bis 150° nicht, in höherer Temperatur schwärzte es sich, entwickelte Geruch nach Cyangas und Blausäure und gab ein weisses Sublimat.

Eine kalt gesättigte wässrige Xanthinlösung fällt durch Sublimat weiss, durch essigsaures Kupferoxyd beim Kochen gelbgrün, durch Silbernitrat gallertartig, in Ammoniak sehr schwer löslich, in warmer Salpetersäure leicht löslich. Ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit ammoniakalischen Lösungen von Chlorkadmium oder Chlorzink weisse in viel Ammoniak lösliche Niederschläge, mit Bleizucker weisse Flocken, die sich öfters in Schuppen verwandeln.

Das Xanthin ist eine sehr schwache Basis. Das *schwefelsaure Salz* scheidet sich aus nicht völlig concentrirter Schwefelsäure in durchsichtigen Krystallschuppen aus, die perlmutterglänzend an der Luft sich halten, durch Wasser ihre ganze Schwefelsäure verlieren und dann bis 110° 2,4 p.C. Wasser abgeben. Die Zusammensetzung des Sulfats ist $C_{10}H_4N_4O_4 2\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ mit 29,8 p.C. $\dddot{S}$ (gefunden 30,6).

Das *salpetersaure Xanthin* scheidet sich aus der mässig concentrirten Salpetersäure, in der sich Xanthin ohne Gasentwickelung löst, beim Erkalten oder Verdunsten in halbkugeligen feinen Krystallaggregaten aus, die stets gelb gefärbt sind und in Kali sich farblos lösen, wenn nicht das Verdunsten im Kochen geschah, sonst löst Kali den gelben Rückstand gelbroth auf und beim Erhitzen violett.

Salzsaures Xanthin bildet dem vorigen ähnliche Krystallmassen, wenn die Lösung des Xanthins in kochender starker Salzsäure erkaltet. Die zerdrückt seidenglänzenden Kryställchen lösen sich in 153 Th. Salzsäure, schwer in kochendem Wasser, leicht in Ammoniak, verlieren bei 110° wenig an Gewicht und bestehen aus $C_{10}H_4N_4O_4HCl$. Bei Zusatz von Platinchlorid zu der warmen concentrirten Lösung des Salzes scheiden sich allmählich gelbe Krystalle eines Gemenges von salzsaurem Xanthin und eines Platindoppelsalzes aus.

Die Lösungen des Xanthins in Ammoniak und Kali geben keine bestimmten Verbindungen, aus beiden scheidet sich das Xanthin beim Verdunsten oder Sättigen mit Essig- oder Kohlensäure als solches wieder aus. Mit

Barytwasser gekocht löst sich nur wenig Xanthin, der Rückstand ist aber schwerlöslicher *Xanthin-Baryt*, $C_{10}H_4N_4O_4\dot{B}a_2 + 2\dot{H}$, der 47,4 p.C. Baryt enthält (gefunden 47,1 p.C.).

Xanthin-Silberoxyd scheidet sich aus ammoniakalischer Xanthinlösung bei Zusatz von Silbernitrat als gelatinöser Niederschlag aus, der mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet aus $C_{10}H_4N_4O_4\dot{A}g_2$ besteht.

Wird saure salpetersaure Xanthinlösung mit Silbernitrat vermischt, so scheidet sich ein flockiger oder bei Anwesenheit von viel Salpetersäure nach längerer Zeit ein mikroskopisch-krystallinischer Niederschlag aus, der bei fortgesetztem Waschen schliesslich vollständig alle Salpetersäure verliert und aus Xanthin mit wechselnden Mengen Silberoxyd besteht.

Die Identität des auf obige Weise erhaltenen Xanthins mit dem in dem Göttinger Harnstein enthaltenen hat der Verf. durch parallele Versuche mit letzterem in so weit constatirt, als der Harnstein sich in Salzsäure löste und damit verband, ebenso in Ammoniak und daraus den gelatinösen Silberniederschlag bildete.

Der schon früher angedeutete Silberniederschlag aus dem muthmaasslichen Sarkin des Harns (s. dies. Journ. LXXII, 118) ist vom Verf. nochmals dargestellt, indem aus dem Harn durch Zusatz von Baryt die Phosphate und Urate, dann durch Krystallisation Harnstoff-Chlornatrium abgeschieden wurden, die Mutterlauge mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt und der braune Niederschlag in Salpetersäure gelöst, mit Silbernitrat versetzt und das dabei Gefällte nach dem Waschen wieder mit warmer Salpetersäure gelöst und durch Erkalten krystallinisch gewonnen wurde. Durch Digestion mit ammoniakalischer Silberlösung befreite man den Niederschlag von Salpetersäure, zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff und verdampfte den heissen wässrigen Auszug des Schwefelsilbers. Die hierbei resultirenden gelben Flocken zeigten alle Eigenschaften des Xanthins und ein Verhältniss von 450 Vol. C : 185 Vol. N =

10C : 4N. Der von Strahl und Lieberkühn im Harn gefundene Körper ist nach dem Verf. ebenfalls Xanthin.

Die von Neubauer und Kerner angegebene Verbindung des salpetersauren Nitroguanins (s. dies. Journ. LXXI, 107) hat der Verf. ebenfalls dargestellt und sie als ein Gemenge von Xanthin und einem gelben Nitrokörper erkannt. Denn die Analysen ergaben keine constanten Zahlen für den Kohlenstoff und ein Verhältniss von C : N nahezu wie 2 : 1, und die Auflösung des Körpers in warmer Salpetersäure lieferte bei Zusatz von Silbernitrat wesentlich Xanthin-Silberoxyd im Niederschlag, während der Nitrokörper grösstentheils in Lösung bleibt. Die Einwirkung reducirender Mittel gab stets wieder Xanthin und diess ist also ein analoges Verhalten wie es Nitromannit, Nitroquercit und andere Nitroverbindungen auch darbieten.

Die Darstellung des gelben Nitrokörpers unternahm der Verf. zunächst nach Neubauer-Kerner's Verfahren, später aber auf kürzere Weise. In Salpetersäure von 1,15 — 1,20 spec. Gew. wird Guanin kochend gelöst und allmählich ein Stück salpetrigsaures Kali nach dem andern eingetragen, bis sich starke Entwickelung rother Dämpfe zeigt. Die in viel kaltes Wasser gegossene Lösung scheidet citronengelbe Flocken ab, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen, in kochendem Wasser gelöst und durch Erkalten wieder gewonnen werden. Diese Verbindung hat nicht nur alle Eigenschaften der von Kerner und Neubauer dargestellten, sondern auch des aus Xanthin und Sarkin erhaltenen Zersetzungsproducts. Demnach wird auch Sarkin in Xanthin verwandelt. Denn wenn das durch rauchende Salpetersäure aus Sarkin gewonnene Product mit Kali und Eisenvitriol behandelt wird, so fällt Essigsäure aus dem Filtrat einen Körper, der mit Xanthin alle Eigenschaften gemein hat.

LXII.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs durch unterchlorigsaures Natron.

Von

Leconte.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 237.)

Diese neue Methode gründet sich auf die Oxydation des Harnstoffs durch unterchlorigsaures Natron, wobei sich Kohlensäure, Wasser, Stickstoffgas und Chlornatrium bildet, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_2H_4N_2O_2 + 6(NaO, ClO) = 6NaCl + 2CO_2 + 4HO + 2N.$$

Die Reaction beginnt in der Kälte, geht aber stärker und rascher bei gelinder Wärme vor sich. Die Gase entwickeln sich alsdann sehr regelmässig während der ganzen Dauer des Versuches, welche ungefähr ½ Stunde beträgt.

Es ist nicht möglich, den Harnstoff dadurch zu bestimmen, dass man das während der Reaction verschwundene Chlor chlorometrisch bestimmt. Die Versuche des Verf. zeigten, dass es viel genauer ist, das entwickelte Stickstoffgas zu messen; alle erzeugte Kohlensäure bleibt in Form von kohlensaurem Natron, das durch Wärme nicht zersetzt wird, in der Flüssigkeit zurück.

Der auf solche Weise erhaltene Stickstoff verringert, obwohl er nach Chlor riecht, sein Volumen in Berührung mit Kalilauge oder alkalischer Pyrogallussäurelösung nicht, wodurch bewiesen wird, dass Kohlensäure und Sauerstoff gar nicht und Chlor nur in äusserst geringer Menge vorhanden ist.

Der Apparat, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird, besteht aus einer kleinen Flasche von 150 C.C., von der eine Gasleitungsröhre unter eine mit Wasser abgesperrte graduirte Glocke führt. Das unterchlorigsaure Natron bereitet man sich durch aufeinanderfolgendes Ausziehen von 100 Grm. gut gepulvertem Chlorkalk mit kochendem und mit kaltem Wasser, Auflösen von 200 Grm.

gepulvertem krystallisirten kohlensauren Natron in der filtrirten Flüssigkeit, Filtriren und Waschen des kohlensauren Kalks und Ergänzung der Flüssigkeit auf 2 Liter.

Bei Ausführung des Versuchs bringt man den Harnstoff mit ein wenig Wasser in die Flasche, fügt schnell das unterchlorigsaure Natron zu und verschliesst die Flasche gut mit dem das Gasleitungsrohr haltenden Kork. Man wähle eine enge Gasleitungsröhre, fülle in dieselbe etwas Flüssigkeit und bringe sie erst dann unter die Messglocke, wenn sich die kurze Flüssigkeitssäule beim Eindrücken des Korks bis an das Ende der Röhre fortbewegt hat; darauf erwärmt man die Flasche im Wasserbade langsam bis zum Kochen oder erhitzt, wenn man hierbei noch keine merkliche Gasentwickelung beobachtet, direct über der Spiritusflamme und unterhält das Kochen so lange, bis sich die entweichenden Dämpfe vollständig in Wasser verdichten, in welchem Falle sie keine Gase mehr beigemischt enthalten.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Urin muss letzterer zuvor auf folgende Weise behandelt werden:

Zu 20 Grm. Urin setzt man die Lösung von 3 Grm. basisch-essigsaurem Bleioxyd, erhitzt zum Kochen, filtrirt und wäscht das Filter dreimal aus; dann fügt man 3 Grm. gepulvertes kohlensaures Natron zu, kocht abermals, filtrirt und wäscht wieder dreimal aus. Man misst nun die erhaltene Flüssigkeit, welche gewöhnlich 50 C.C. ausmacht, und behandelt die Hälfte davon (20 Grm. Urin entsprechend) wie oben angegeben ist.

Obwohl die Rechnung zeigt, dass 1 Decigrm. Harnstoff 37 C.C. Stickstoffgas geben müsste, erhielt ich nur 34 C.C. un zwar bei allen Versuchen, wie nachfolgende Tabelle zeigt. Dividirt man desshalb das corrigirte Volumen des Stickstoffs durch 34, so erhält man auf einige Tausendtheile genau das Gewicht des angewendeten Harnstoffs.

Versuch.	Angewendeter Harnstoff. Grm.	Gefundener Stickstoff in C.C.	Temperatur C.	Barometerstand.	Tension des Wasserdampfes.	Corrigirtes Volumen des Stickstoffs.	Gefundener Harnstoff.	Differenz für 1.
1.	0,060	22	18	759,75	15,35	20,44	0,0601	0,0018
2.	0,0575	22,25	24	755,15	22,21	19,71	0,0579	0,007
3.	0,050	18,4	15	755,15	12,67	16,86	0,0502	0,004
4.	0,050	18,3	15	755,15	12,67	17,09	0,0502	0,004
5.	0,100	38,25	18	757,75	15,35	34,94	0,102	0,020
6.	0,100	36,2	16	763,4	13,52	34,17	0,1005	0,005
7.	0,100	37	18,4	757,2	15,35	33,38	0,0982	0,018
8.	0,100	36	22	761,0	trocknes Gas	33,76	0,0993	0,007
9.	0,115	42,2	17	761,0	14,41	39,28	0,1155	0,004
	Urin in C.C.							Harnstoff i. 1000 Th.
10.	10	36,2	16	757,75	13,52	33,49	0,0985	9,85
11.	10 dens.	37,25	16	757,75	13,52	33,45	0,0985	9,84
12.	12,25 dens.	44,4	16	757,75	13,52	41,07	0,1207	12,07
13.	10 anderen	39,8	20,6	764,7	17,4	32,38	0,0952	9,52
14.	10 gereinigten	37,6	20,6	764,7	17,4	30,61	0,0990	9,90

Man sieht bei Vergleichung der beiden letzten Versuche, dass die übrigen Stickstoff enthaltenden Bestandtheile des Urins eine viel geringere Quantität Stickstoff liefern als der Harnstoff, und dass in dem vorstehenden Falle das Verhältnis 54 : 1000 ist; man könnte also mit Hülfe meiner Methode ausser dem Harnstoffgehalt auch die Menge der übrigen den Harnstoff begleitenden stickstoffhaltigen Harnbestandtheile bestimmen.

LXIII.

Ueber das Sarkin.

Die weiteren Untersuchungen, welche A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 129) als Ergänzung seiner früheren (s. dies. Journ. LXXII, 116) mittheilt, characterisiren das Sarkin nicht sowohl als eine Basis, sondern vielmehr als eine dem Glykokoll analoge Verbindung, die sich auch mit Salzen und Metalloxyden zu verbinden

vermag. Es besteht ferner der Verf. auf der Individualität des Sarkins und sucht die Gründe Scherer's für die Identität desselben mit Hypoxanthin (s. dies. Journ. LXX, 406) zu entkräften, aber er scheint die neueste Mittheilung Scherer's (s. dies. Journ. LXXV, 482) über diesen Gegenstand noch nicht zu kennen. Endlich stellt er die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten des Sarkins und Guanins neben einander.

Rücksichtlich der Darstellung ist der Verf. bei der früher (a. a. O.) beschriebenen Methode mittelst essigsauren Kupferoxyds und Bleioxydhydrats geblieben und es ist nur noch hinzuzufügen, dass, da das Schwefelblei einen Antheil Sarkin zurückhält, dieser am zweckmässigsten durch Ammoniak ausgezogen und durch Verdampfen gewonnen wird. Gewonnen wurde es auch aus Hasenfleisch.

Das in Barytwasser oder Alkalien gelöste Sarkin scheidet sich auf Zusatz von wenig Salzsäure oder überschüssiger Essigsäure, aus der Kalilösung auch durch einen Kohlensäurestrom unverändert wieder aus. Das schwerflüchtige Sublimat, welches beim Glühen des Sarkins entsteht, hält der Verf. für Cyanursäure.

Die Analyse des Sarkins mit Kupferoxyd und Natronkalk lieferte folgende Zahlen in 100 Th., welche zu der Formel $C_{10}N_4H_4O_2$ führen:

				Berechnet.
C	44,8	44,4		44,1
H	3,1	2,9		2,9
N	—	—	40,5	41,2
O	—	—	—	11,8

Das *schwefelsaure* Salz zersetzt sich mit Wasser derartig, dass alle Schwefelsäure und ein Theil Sarkin in Lösung gehen, während der grössere Theil des letztern zurückbleibt.

Das *salpetersaure* Salz krystallisirt am besten aus lauwarmer concentrirter Salpetersäure in Gestalt der Krystalle des essigsauren Natrons.

Das *chlorwasserstoffsaure* Salz scheidet sich in farblosen Nadeln beim Verdampfen verdünnter Lösung aus concentrirter Salzsäure in Tafeln aus. Die Analyse ergab 19 p.C.

Chlor, die Rechnung verlangt 18,9 p.C. für $C_{10}H_4N_4O_2HCl + 2\dot{H}$.

Das *Platindoppelsalz* löst sich leicht in warmem Wasser und scheidet sich aus, wenn Platinchlorid zu der concentrirten warmen salzsauren Sarkinlösung gesetzt wird. Es enthält 17,7 p.C. Kohlenstoff, 1,7 p.C. Wasserstoff und 29,2 p.C. Platin, (berechnet 17,5 C, 1,5 H, 28,9 Pt).

Die Verbindungen des Sarkins mit den Metalloxyden scheiden sich meist erst nach Zusatz von Ammoniak oder Kali zu dem Gemisch des Sarkins mit dem betreffenden Metallsalz aus, nur aus essigsaurem Kupferoxyd und basisch-essigsaurem Bleioxyd wird beim Kochen ein grüner resp. weisser Niederschlag gefällt.

Als bestes Reagens auf Sarkin empfiehlt der Verf. das salpetersaure Silberoxyd und Behandlung des dabei entstandenen Niederschlags mit Salpetersäure, um die Verbindung $C_{10}H_4N_4O_2 + \dot{A}g\dddot{N}$ krystallinisch zu erhalten.

Die Zahlen der Analyse für dieselbe waren:

			Berechnet.
C_{10}	20,4	20,0	19,6
H_4	1,4	1,4	1,3
N_5	—	—	22,9
O_8	—	—	20,9
Ag	35,4	35,4	35,2

Die aus ammoniakalischer Silbersalzlösung gefällte Verbindung, welche gelatinös wie Thonerdehydrat aussieht, besteht aus $C_{10}H_4N_4O_2\dot{A}g_2$, und bei 120° getrocknet aus $C_{10}H_2N_4O + \dot{A}g_2$.

Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin ist wie das Sarkin-Silberoxyd unlöslich in Ammoniak, letzteres vollständig, ersteres zersetzt sich in eine silberreichere unlösliche Verbindung, indem salpetersaures Ammoniak und etwas Sarkin sich lösen.

Die Aehnlichkeit des Sarkins mit dem Guanin zeigt sich in dem Verhalten gegen Kali, Barytwasser, Schwefelsäure und salpetersaures Silberoxyd, die Verschiedenheit in dem Verhalten gegen Salpetersäure. Reines Sarkin nämlich, in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gelöst, färbt

sich beim Eindampfen im Wasserbade nicht, wie das Guanin, aber wenn man auf dem Platinblech über freiem Feuer eindampft, bleibt ein gelber Rückstand, der wie der des Guanins durch Kali rothgelb sich löst und beim Verdampfen violettroth wird.

Ebenso verhalten sich bekanntlich auch Xanthin (Xanthicoxyd) und Hypoxanthin. Das letztere indessen unterscheidet sich vom Sarkin durch seine Schwerlöslichkeit in Salzsäure und durch seine Lösung in Salpetersäure unter Gasentwickelung. Ob das Hypoxanthin auch mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag giebt, ist noch unbekannt. Viel näher sind die Eigenschaften des Hypoxanthins mit denen des Xanthins verwandt, eines Stoffs, der in vielen Organen und vom Verf. auch im normalen Harn gefunden wurde und der Verf. hält es vorläufig noch für unentschieden, ob das Hypoxanthin nicht ein Gemenge aus Sarkin und Xanthin sei. Die Identität des Hypoxanthins mit Sarkin in der chemischen Zusammensetzung hält der Verf. durch eine einzige Analyse Scherer's nicht für hinlänglich erwiesen, da die Relation des Kohlenstoffs zum Stickstoff (135 Vol. C : 57 Vol. N) sich ebensowohl ausdeuten lasse als 5 C : 2 N = $2\frac{1}{2}$ C : 1 N, wie als 7 C : 3 N = 2,33 C : 1 N.

Die Annahme, dass Xanthin harnsaures Sarkin sei ($2 . C_{10}H_4N_4O_4 = C_{10}H_4N_4O_2 + C_{10}H_4N_4O_6$) bewährte sich nicht in einem Versuche zur Darstellung aus äquivalenten Mengen harnsauren Kalis und salzsauren Sarkins. Es schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der ziemlich leicht in kochendem Wasser sich löste und mit Salpetersäure die Reaction der Harnsäure und mit Silbernitrat die Reaction des Sarkins gab, also wesentlich verschieden von Xanthin.

LXIV.

Ueber Natrium- und Kalium-Aethyl.

Diese schon öfters vergebens gesuchten Verbindungen darzustellen ist jetzt J. A. Wanklyn (Chem. Gaz. 1858. No. 387) gelungen, freilich noch nicht im isolirten Zustand, sondern in Verbindung mit Zinkäthyl. Die Bereitung gelingt auf folgende Weise.

In ein mit Leuchtgas gefülltes Rohr wird Natrium und hierauf Zinkäthyl (etwa 10 Mal so viel an Gewicht) gebracht und das Rohr zugeschmolzen. Nach öfterem Schütteln während mehrtägigen Verweilens in kaltem Wasser beendigt sich die Einwirkung in Ausscheidung von Zink unter einer klaren farblosen Flüssigkeit. In der Zwischenzeit überzog sich zuerst das Natrium mit einer Zinkschicht, dann löste es sich ganz auf, die Flüssigkeit veränderte sich beträchtlich an Volum, sie wurde schleimig und trennte sich bisweilen in zwei nicht mischbare Schichten, endlich wurde sie homogen; Gasentwickelung fand nicht Statt. Das ausgeschiedene Zink betrug genau das äquivalente Gewicht für das gelöste Natrium.

Die klare Flüssigkeit, bestehend aus Zinkäthyl, welches eine Verbindung von Natrium-Zink-Aethyl, $NaC_4H_5 + 2.ZnC_4H_5$, in Lösung hielt, war äusserst entzündlich und verbrannte bei Luftzutritt explosionsartig, sie setzte bei 0° oder bei gelinder Erwärmung in trocknem Wasserstoffstrom schöne Krystalle der genannten Verbindung ab, welche bei 27° C. schmolzen. Das Natrium-Zink-Aethyl ist auf keine Weise vom Zinkäthyl zu befreien, denn will man letzteres abdestilliren, so tritt eine eigenthümliche Zersetzung ein, indem Gas entweicht und Natrium und Zink rein zurückbleiben. Erhitzt man die Krystalle mit überschüssigem Natrium im Wasserbad, so zerlegen sie sich ebenfalls unter Gasentwickelung. Mit Wasser geben sie unter heftiger Wärmeentwickelung Aethylwasserstoff und die Hydrate von Zinkoxyd und Natron; mit Kohlensäuregas propionsaures Natron, verbunden mit Zinkäthyl,

ohne weitere Zersetzung. Mit Kalium erwärmt, geben sie plötzlich Gas ab und es hinterbleibt Zink neben einer flüssigen Legirung von Natrium mit Kalium.

Die Bildung der Verbindung geschieht wohl so:

$$6.ZnC_4H_5 \text{ und } 2Na = 2.(NaC_4H_5 + 2.ZnC_4H_5) \text{ und } 2Zn.$$

Das *Kalium-Aethyl* erhält man auf analoge Art wie die vorige Verbindung und ebenfalls nicht isolirt, sondern in Verbindung mit Zinkäthyl krystallisirt und sehr leicht löslich in Zinkäthyl.

Wenn, fügt der Verf. hinzu, die Reaction, vermöge deren aus Zinkäthyl und Natrium Natriumäthyl und Zink entsteht, einfach in der Ersetzung eines elektropositiven durch einen stärker positiven Körper besteht, so darf man erwarten, dass Verbindungen der Kohlenwasserstoffradicale mit weniger positiven Körpern als sie selbst sind, z. B. Arsenmethyl u. dgl. durch Natrium in die freien Radicale und Legirungen der Metalle zersetzt werden, z. B. $(C_2H_3)_2As + 2Na = 2.C_2H_3$ und Na_2As, ähnlich wie Ammoniak und Alkalimetalle in Amide und Wasserstoff sich zersetzen, oder Zinkäthyl und Ammoniak in Zinkamid und Aethylwasserstoff. Aehnlicher Weise würde auch nach der entgegengesetzten Seite hin ein Ersatz von negativeren Körpern an die Stelle der weniger negativen zu erwarten sein, und z. B. das Aethyl im Natriumäthyl durch Quecksilber, Kupfer, Platin etc. ersetzt werden. Schliesslich wäre dann anzunehmen, dass Natriumäthyl sich nur im Gleichgewicht befindet gegen Verbindungen, deren elektrische Glieder entweder beide innerhalb oder beide ausserhalb des Raumes liegen, der das positive Natrium vom negativen Aethyl trennt.

E. Frankland macht zu der Mittheilung Wanklyn's folgende Bemerkungen (Chem. Gaz. 1858. No. 387).

Die Ursache, warum er in seinen frühern Versuchen nie dahin gelangte, das Natriumäthyl aus Jodäthyl mittelst Natrium zu gewinnen, lag nicht in der zu hohen Temperatur, denn Jodäthyl wird durch Natrium in viel niedrigerer Temperatur zersetzt, als die ist, bei welcher Natriumäthyl zerfällt. Die Beobachtung Brodie's, dass Jodäthyl zerlegt werde, führte zu der Vermuthung, dass die Nichtge-

winnbarkeit des Natriumäthyls auf gleicher Ursache beruhe und diess bestätigte sich durch den Versuch.

Als nämlich eine starke Lösung von Natrium-Zink-Aethyl über Quecksilber mit Jodäthyl in Berührung gebracht wurde, entwickelte sich augenblicklich eine reichliche Menge Gas und Jodnatrium schied sich aus. Das Gas bestand aus gleichen Raumtheilen Aethylwasserstoff und Aetheringas mit einer Spur Aethyl und die Reaction fand demnach so statt NaC_4H_5 und $C_4H_5J = NaJ, C_4H_6$ und C_4H_4. Es wurde also das bei der Einwirkung des Natriums auf Jodäthyl entstandene Natriumäthyl sogleich durch den Ueberschuss von Jodäthyl wieder zerlegt, daher die Gase dieselben waren wie in dem eben erwähnten Versuche.

Es steht folglich das Natriumäthyl zu dem Jodäthyl in demselben Verhältniss wie Zinkwasserstoff zu Jodwasserstoff und daher lässt sich durch Einwirkung von Zink auf die Wasserstoffsäure nicht Zinkwasserstoff darstellen. Aber der Weg, den Wanklyn zur Gewinnung des Natriumäthyls einschlug, wird vielleicht zu den Hydrüren der stark positiven Metalle führen, und es lohnt vielleicht, die Einwirkung des Natriums auf Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff zu studiren.

Den Erklärungsversuch Brodie's für die Entstehung des Aethyls durch gegenseitige Zersetzung des Jodäthyls und Zinkäthyls ($ZnC_4H_5 + C_4H_5J = ZnJ + 2.C_4H_5$) und der secundären Producte, C_4H_6 und C_4H_4, durch die primäre Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl ($2.C_4H_5 + 2Zn = 2ZnJ + C_4H_6 + C_4H_4$) kehrt Frankland um, indem er es wahrscheinlicher findet, dass die erste Einwirkung in der Bildung von Aethyl bestehe ($2.C_4H_5J + 2Zn = 2ZnJ + 2.C_4H_5$) und die secundäre in der Zersetzung des Jodäthyls durch Zinkäthyl ($C_4H_5J + ZnC_4H_5 = ZnJ, C_4H_6, C_4H_4$).

LXV.

Ueber die Isolirung des Blei-, Quecksilber- und Zinnäthyls.

Die schwierige Abscheidung dieser metallisch organischen Radicale ist G. B. Buckton mit Hülfe des Zinkäthyls geglückt. (Chem. Gaz. 1858. No. 385).

Quecksilberäthyl. Wird Zinkäthyl mit nicht überschüssigem Quecksilberchlorid zusammengebracht und nach der zuerst bewerkstelligten Abkühlung erwärmt, so geht Quecksilberäthyl als schwere farblose und fast geruchlose Flüssigkeit über, in welcher der Ueberschuss an Zinkäthyl mittelst Wasser zersetzt und das dabei entstandene Zinkoxyd durch Salzsäure entfernt wird. Die Reaction ist einfach: $C_4H_5Zn + HgCl = C_4H_5Hg$ und ZnCl. Ueberschuss an Quecksilberchlorid liefert eine Verbindung des Quecksilberäthyls mit demselben $C_4H_5Hg + HgCl$.

Das reine Quecksilberäthyl siedet zwischen 158 und 160° C., verbrennt mit russender Flamme, ist fast ganz unlöslich in Wasser, spärlich in Alkohol, leicht in Aether löslich, verändert sich wenig in verdünnten Säuren und entwickelt mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure Aethylwasserstoff, indem ein Salz des Bimercuräthyls $Hg_2C_4H_5$ in Lösung bleibt.

Das specifische Gewicht des C_4H_5Hg ist = 2,444 und die Dampfdichte 9,97 (berechnet 8,68). Bei 205° zersetzte sich die Verbindung in Quecksilber und ein brennbares Gas, welches Aethyl zu sein schien.

Eine Darstellung des Radicals Bimercuräthyl $C_4H_5Hg_2$ aus Zinkäthyl und Quecksilberchlorür gelang eben so wenig als die früher schon versuchte Isolirung des Radicals aus dem Bimercurmethyljodid.

Das Verhalten des Zinkäthyls gegen verschiedene Salze von metallisch-organischen Radicalen lieferte folgendes Ergebniss.

In einer mit Kohlensäure oder Kohlenwasserstoff gefüllten Retorte wurde Zinkäthyl mit Bimercuräthyljodid

allmählich vermischt. Zuerst lösen sich beide gegenseitig, dann entsteht ein Kuchen von Jodzink. Destillirt man nun bis zum Beginn von Gasentwickelung, so geht Quecksilberäthyl über, welches durch Waschen und Rectificiren rein zu erhalten ist. Diese Gewinnungsweise ist weit bequemer als eine der vorher angeführten, da auf so leichte Art das Jodid des Bimercuräthyls durch diffuses Tageslicht zu erhalten ist. Aehnliches Verfahren ist auch für die Darstellung der entsprechenden Methylverbindung empfehlenswerth.

Bleiäthyl. Wird in Zinkäthyl trocknes Chlorblei eingetragen und dann die Temperatur ein wenig gesteigert, so sammelt sich über metallischem Blei eine klare Flüssigkeit an, die ein Gemenge von Zinkäthyl mit Bleiäthyl ist und mit Chlorblei nicht weiter sich verändert. Durch Erhitzen auf 140—150° C. kann ein Theil Zinkäthyl weggeschaft werden, der andere durch Zusatz von Wasser und Salzsäure. Dabei scheidet sich das Bleiäthyl in farblosen Tropfen aus, die vorsichtig bei 198—202° überdestillirt werden können. Das Destillat hat 1,55 spec. Cew. und besteht aus *Plumbbiäthyl* $Pb(C_4H_5)_2$; es ist geruchlos, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich und brennt mit orangefarbiger blau gesäumter Flamme. Ohne theilweise Zersetzung bildet es mit Säuren keine Salze, denn es giebt bei Behandlung mit warmen concentrirten Säuren ein brennbares Gas ab, indem krystallinische Producte sich niederschlagen.

Das Chlorid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, verflüchtigt sich als thränenreizendes Gas, brennt mit Bleiflamme und zersetzt sich mit kochender concentrirter Salzsäure allmählich in Chlorblei und flüchtige Producte.

Das Sulfat erscheint, auf analoge Art gewonnen, als krystallinische Masse.

Zinkäthyl zersetzt sich mit Chlorsilber, Platinchlorür und Kupferchlorür, ohne dass eine Aethylverbindung der letztern Metalle entsteht. Es scheiden sich dieselben vielmehr als solche aus und es scheint aus Zinkäthyl nur Chlorzink und Aethyl zu werden.

Zinnäthyl. Das auf bekannte Weise erhaltene Stannäthyljodid C_4H_5SnJ wirkt heftig auf Zinkäthyl ein. Wird die Masse bis 210° C. erhitzt, so destillirt eine Flüssigkeit, die nach Hinwegnahme des Zinkäthyls auf die mehrfach erwähnte Art, bei wiederholter Destillation grösstentheils zwischen 170° und 180° übergeht. Der Antheil von 176—180° Siedepunkt besteht aus

Stannbiäthyl Sn $(C_4H_5)_2$, ist farb- und geruchlos, von 1,192 spec. Gew. und verbrennt mit gefärbter funkensprühender Flamme. Durch Salzsäure wird es nur schwer angegriffen, indem sich allmählich ein Gas entwickelt. Das Chlorid ist öliger Consistenz und scheint schwer zu krystallisiren; es besitzt stechenden Geruch und verbreitet erhitzt einen die Haut angreifenden und zum Niessen reizenden Dampf.

Das Bromid ist ölig und von betäubendem Geruch und wird durch Ammoniak in ein Oxyd zersetzt, welches schön krystallisirbare Salze bildet.

LXVI.

Ueber die Chinarinden-Alkaloide.

Bei seinen weiteren Untersuchungen über diese Basen fand W. B. Herapath (Chem. Gaz. 1858. No. 386), dass das Chinidin eine Beimengung von Chinin enthält, wovon es durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol befreit werden konnte. Dann hatte es dieselbe Rotationskraft und dieselbe Löslichkeit in Aether, welche Pasteur ihm zuschreibt.

Wenn völlig reines krystallisirtes Chinidin in neutrales Sulfat verwandelt und mit Wasser von 100° C. behandelt wird, so erhält man eine grünliche Lösung, wie sorgfältig man auch die Krystalle ausgewaschen hatte, und diese Farbe wird intensiver beim Concentriren oder Kochen. Sie scheint von einer Molekularveränderung bedingt

zu sein. Löst man das Salz bei 49° C. auf und lässt es ruhig stehen, so ist nur unbedeutende Färbung bemerkbar.

Wird aus dem so bereiteten Salz ein Jodsulfat dargestellt, so hat es andere Eigenschaften als das früher (s. dies. Journ. LXXIV, 414) beschriebene und man kann also je nach dem Verfahren zwei Jodsulfate gewinnen. Das eine ist das früher erwähnte rothe optisch indifferente, welches sich bildet, wenn die verdünnte Lösung des sauren Chinidinsulfats mit $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ Volum rectificirtem Weingeist bis 71—82° C. erwärmt und mit *kleinen* Mengen Jodtinctur vermischt wird. Das andere entsteht, wenn eine concentrirte Lösung des sauren Sulfats mit ihrem 30—40fachen Volum Weingeist versetzt und unter 71° mit Jodtinctur behandelt wird. Dieses letztere Jodsulfat entspricht dem Chininsalz und ist optisch different; es krystallisirt in langen nadelförmigen Prismen, die oft parallel über einander liegen und dann kein Licht durchlassen, einzeln aber mit gelblich-grüner Farbe durchsichtig sind. Beim Chininsalz finden sich diese beiden Arten optisch entgegengesetzt wirkender Krystalle nie zusammen aus derselben Lösung ausscheidend, sondern aus verdünnter Lösung gewinnt man die, welche das Licht nicht durchlassen, wenn ihre Längsdimension senkrecht zu der Ebene des rechtwinklig polarisirten Lichts ist, und aus der concentrirten die, welche das Licht in mit der Polarisationsebene paralleler Lage abschneiden.

Dieses neue Chinidinsalz zeigt in Lösung im reflectirten Licht, ein metallisches Blaugrün, filtrirt und auf Papier gestellt ein Olivenbraun ohne Metallglanz. Parallel zu seiner Axe polarisirtes Licht geht mit bräunlich-gelbem Grün in dünnen Platten, mit Braun in dickern hindurch; die Körperfarbe ist bräunlichroth. Bemerkenswerth ist folgendes eigenthümliche Verhalten dieses Salzes: wenn es in der sauren Mutterlauge bleibt, löst es sich allmählich auf und inzwischen bilden sich langsam an der Gefässwand grosse rhomboëdrische Krystalle aus, die mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig sind und ein stahlblaupurpurnes Licht reflectiren, stark polarisiren und von dem

oben erwähnten rothen Jodsulfat durch die Intensität ihrer optischen Eigenschaften sich wesentlich unterscheiden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man nadelförmige rhombische Prismen jedoch mit denselben optischen Characteren. Die Analyse dieses Salz harrt noch ihrer Erledigung.

Analoge Salze lassen sich aus dem *Aethyl-Chinin* und *Aethyl-Chinidin* darstellen, aber diese weichen von denen des Chinins und Chinidins in den optischen Eigenschaften ab.

Das Aethyl-Chinin liefert drei verschiedene Verbindungen: 1) dünne nadelförmige Prismen, völlig undurchsichtig in dickeren Platten, dunkel-purpurroth durchsichtig in dünnen Schichten, metallgrünglänzend im reflectirten Licht, von geringer Absorption; 2) dunkel- oder orangerothe Blätter, mit orangegelber Farbe durchsichtig und schwach optischen Eigenschaften; 3) ein Salz von mancher Aehnlichkeit mit dem oben angeführten neuen Chinidinsalz, welches aber beim Umkrystallisiren die unter 2) erwähnten Blätter giebt.

Das einzige mit Aethyl-Chinidin erhaltene Salz ähnelt dem obigen rothen, bedarf aber noch genauerer Untersuchung.

Sehr leicht kann man Aethyl-Chinidin-Jodid in schönen seidenglänzenden Nadeln erhalten, indem alkoholische Chinidinlösung mit ätherischer Jodäthyllösung vermischt hingestellt wird. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser scheidet sich allmählich noch mehr davon aus.

LXVII.

Neue Basis aus dem Allyltribromid.

Wenn das Allyltribromid mit Ammoniak behandelt wird, so entsteht nach Dr. M. Simpson (Philos. Magaz. XVI, No. 107. p. 257) ein schweres Oel mit allen Eigen-

schaften einer Base. Der Verf. nennt dieselbe *Dibromallylamin* und ihre Darstellung beschreibt er wie folgt.

Das Gemisch von 6 Vol. einer Lösung von Ammoniak in schwachem Weingeist wird mit 1 Vol. Allyltribromid in einer zugeschmolzenen Röhre ungefähr 12 stündiger Wasserbadhitze ausgesetzt, wobei reines Bromammonium auskrystallisirt. Das Filtrat von diesem lässt bei Zusatz von viel Wasser die fragliche Basis als ein schweres Oel fallen. Nach gehörigem Auswaschen löst man dieselbe in verdünnter Salzsäure, filtrirt und dampft im Wasserbad zur Trockne. Diese Operation nochmals wiederholt, von einer Spur Oel abfiltrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuo getrocknet, liefert das salzsaure Salz der neuen Base rein von ledergelber Farbe, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwach in Aether, und von characteristisch gewürzhaftem, süssen und stechenden Geschmack. Durch langes Erhitzen bei 100° wird das Salz dunkler gefärbt, bei 160° sublimirt es theilweis und erst bei hoher Temperatur zersetzt es sich.

Die Zusammensetzung desselben ist $(C_6H_4Br)_2HN, HCl$ und die Entstehung der Base veranschaulicht sich so: $C_6H_5Br_3$ und $NH_3 = C_6H_4Br_2$ und NH_4Br; $2 . C_6H_4Br_2$ und $3NH_3 = 2 . NH_4Br$ und $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die Analyse ergab in 100 Th. des salzsauren Salzes:

		Berechnet.
C_{12}	24,10	24,69
H_{10}	3,70	3,44
N	4,87	4,80
Cl	12,65	12,19
Br_2	52,80	54,88

Wenn zu dem Salz salpetersaures Silberoxyd gesetzt wird, so scheidet sich alles Chlorsilber ab und alles Brom bleibt in Lösung.

Durch Vermischen kalter concentrirter Lösungen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheidet sich bald ein orangegelbes Doppelsalz, welches mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet aus gleichen Atomen beider Ver-

bindungen besteht. Die Analyse ergab in Uebereinstimmung mit der Rechnung in 100 Th.:

					Berechnet.
C	15,73				15,61
H	2,34				2,17
Pt		21,35	21,16	21,15	21,40

Die *freie Basis* scheidet sich als schweres Oel aus, wenn man zu dem salzsauren Salz verdünnte Kalilauge oder Ammoniak setzt. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar und gab bei der Analyse die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N$

	Berechnet.			
C	28,24	28,93	29,22	29,17
H	3,53	3,80	3,34	3,86
N	5,49	—	—	—
Br	62,74	—	—	—

Sie löst sich nur spärlich in Wasser, völlig in Alkohol und Säuren, reagirt alkalisch, raucht in Berührung mit Salzsäure, ist aber eine schwache Base, denn sie fällt nicht Kupfer- und Silbersalze. Alkoholische Lösungen von Sublimat und der Base geben einen weissen Niederschlag. Ihre Salze sind nicht leicht krystallisirbar.

Durch Behandlung der Base mit grossem Ueberschuss von Jodäthyl im Wasserbad auf die bekannte Weise während 20 Stunden bildete sich eine dicke ölartige Masse nebst einigen Krystallen. Nachdem das überschüssige Jodäthyl aus dem geöffneten Rohre abdestillirt war, fand sich die in Wasser schwerlösliche Jodverbindung der äthylirten Base vor, aus welcher durch Kali die letztere in Gestalt eines schweren Oeles abgeschieden wurde. Im Vacuo getrocknet lieferte sie die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NBr_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ und der Verf. nennt sie *Aethyldibromallylamin*.

	Berechnet.	Gefunden.
C	33,92	34,21
H	4,59	4,87

Diese Substanz schmeckt äusserst bitter und stechend, riecht etwas ähnlich der Muskatnuss, reagirt alkalisch, ist

unlöslich in Wasser und fällt Kupferoxyd aus dessen Salzen.

Als gebromtes Brompropylen, $C_6H_5BrBr_2$, auf dieselbe Weise wie Allyltribromid mit Ammoniak behandelt wurde, liess sich keine Basis gewinnen. Das bei Wasserzusatz niederfallende Oel hatte zwar einen geringeren Siedepunkt als die ursprünglich angewandte Verbindung, aber es unterschied sich von ihr in der Zusammensetzung nicht wesentlich.

LXVIII.
Ueber die alkoholische Gährung.

Pasteur ist bei seinen fortgesetzten Versuchen über die alkoholische Gährung zu Resultaten gelangt, über die er Dumas brieflich das Folgende mittheilt (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 25.) *p.* 1011).

Die Chemiker nehmen bis jetzt an, dass bei der alkoholischen Gährung sich ein Theil der Hefe zersetze und zur Bildung von Ammoniak Veranlassung gäbe. Liebig's Ansicht über die wahre Ursache der Gährung stützt sich sogar auf diese Annahme. Bei genauen Versuchen über diesen Punkt, besonders bei Anwendung von Boussingault's Methode zur Bestimmung geringer Mengen Ammoniak hat aber Pasteur gerade das Gegentheil gefunden. Es bildet sich bei der alkoholischen Gährung nicht nur kein Ammoniak, sondern es verschwindet sogar die kleine Menge desselben, welche zufällig in der Flüssigkeit vorhanden ist, während der Gährung. Um diess zu beweisen, setzte der Verf. Ammoniak direct zu und fand, dass auch dieses in Form von Ammoniaksalz zugesetzte Ammoniak verschwand. Es musste nun untersucht werden, ob es nicht zur Bildung der Hefe gedient hatte.

Diese Versuche führten ihn zu den folgenden Resultaten, welche den Einfluss der Organisation der Hefe zeigen und welche die Natur derselben ausser Zweifel setzen.

Zu einer Lösung von reinem Zucker wurde ein Ammoniaksalz, z. B. weinsaures Ammoniak gesetzt, dann die Mineralbestandtheile, welche in der Bierhefe enthalten sind, und endlich eine so zu sagen unwägbare Menge frischer Hefekügelchen. Die zugesetzten Kügelchen entwickelten sich unter diesen Umständen, vermehrten sich, der Zucker kam in Gährung, während sich die Mineralbestandtheile nach und nach lösten und das Ammoniak verschwand; oder mit andern Worten: Das Ammoniak bildet sich zu einer zusammengesetzten eiweissartigen Substanz um, welche in die Constitution der Bierhefe eintritt, während die Phosphate zu gleicher Zeit die Mineralbestandtheile zu neuen Hefezellen liefern, die ihren Kohlenstoff aus dem Zucker nehmen.

Lässt man bei Zusammensetzung der Flüssigkeit die Mineralbestandtheile oder das Ammoniaksalz oder beide zugleich weg, so vermehren sich die eingestreuten Hefezellen nicht und es findet keine Gährung statt. Man kann zu diesen Versuchen Ammoniaksalze mit unorganischen oder organischen Säuren anwenden; die Phosphate können durch Einäschern von gewöhnlicher Hefe oder durch Fällen aus rein mineralischen Verbindungen gewonnen werden. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia kann als Quelle für die Mineralbestandtheile der Hefe und für die eiweissartige Substanz dienen. Jedoch beobachtet man in der Wirkung der entstandenen Hefe sehr deutliche Verschiedenheiten, je nachdem man ihr ein mehr oder weniger für ihre Natur geeignetes Nahrungsmittel giebt.

LXIX.

Ueber die Umbildung verschiedener in den Geweben der wirbellosen Thiere enthaltener Körper in Zucker.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 227.)

Das Studium der organischen Körper, welche in den verschiedenen Klassen des Thierreichs die gleichen physiologischen Functionen haben, verdient namentlich in der Art verfolgt zu werden, dass man die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Stoffe mit der Rolle vergleicht, für welche sie bestimmt sind. Bald scheint ein solcher Stoff wesentlich zu sein bei Vollendung einer bestimmten physiologischen Function und findet sich dann überall mit denselben Fundamentaleigenschaften: solche sind die das Nervensystem bildenden Körper. Bald dagegen wird dieselbe Function mit Hülfe von Organen verrichtet, welche aus ganz verschiedenen organischen Grundstoffen gebildet sind: es ist diess der Character der Substanzen, welche im Verein mit den Mineralsalzen das Skelett der verschiedenen Thierklassen bilden.

Der organische Theil des Skeletts der Wirbelthiere besteht wesentlich aus einer stickstoffhaltigen Substanz, welche unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in Alkalien ist und wegen ihrer chemischen Eigenschaften dem Albumin und den analogen Körpern sehr nahe steht. Es ist bekannt, dass durch verlängerte Einwirkung von siedendem Wasser aus diesen stickstoffhaltigen Körpern Leim gebildet wird.

Der organische Theil des Skeletts der Wirbellosen besteht dagegen grösstentheils aus Körpern, welche gänzlich verschieden von den leimgebenden Substanzen sind. Die Natur dieser Körper ist eine verschiedene, die einen nähern

sich den hornartigen Substanzen, andere zeigen eine viel grössere Unveränderlichkeit gegen Reagentien und sind den wesentlichen Stoffen der Pflanzengewebe auffallend ähnlich*). Solche sind z. B. das Chitin, ein Grundbestandtheil des Skeletts der Crustaceen, Arachniden und der Insekten und der Grundstoff der Decke gewisser Tunicaten. Diese zwei Körper besitzen im Allgemeinen folgende Eigenschaften: sie sind unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in Alkohol, Essigsäure etc., werden weder von concentrirtem und siedendem Kali noch von verdünnten Säuren angegriffen und zeigen keineswegs die charakteristischen Reactionen der mit Albumin analogen Substanzen. Der Stoff der Tunicaten kann stickstofffrei erhalten werden, in diesem Zustande hat er dieselbe Zusammensetzung wie Cellulose $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Das Chitin enthält dagegen $\frac{1}{15}$ seines Gewichts Stickstoff, welcher nicht durch Reagentien entfernt werden kann.

Die erwähnten Eigenschaften sind meist negativ und scheinen nicht auf zwei wirklich bestimmte Stoffe, sondern auf zwei Gruppen von Körpern sich zu beziehen, die sich durch einen ungleichen Widerstand gegen die Einwirkung von Reagentien unterscheiden; während die einen fast absolut unangreifbar sind, werden andere verhältnissmässig leicht zersetzt. Wie dem auch sei, man wird darauf geführt diese Stoffe an die anzuschliessen, welche das Pflanzengewebe bilden. Der aus den Tunicaten erhaltene Körper ist isomer mit der Cellulose und das Chitin zeigt in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung eine deutliche Analogie mit beiden Substanzen.

Eine derartige auf die procentische Zusammensetzung gegründete Vergleichung führt aber zu keiner Fundamentalähnlichkeit zwischen den chemischen Functionen und Reactionen der Pflanzenstoffe und der die Decke der Wirbellosen bildenden Hauptstoffe; ja die in dieser Hinsicht

---

*) Man vergleiche die Arbeiten von Schmidt, Fremy, Schlossberger u. A.

angestellten Versuche sind unfruchtbar gewesen. Um einen bestimmteren Zusammenhang nachzuweisen habe ich gesucht, ob diese letzten Stoffe die charakteristische Umbildung der Pflanzencellulose erleiden; ob sie sich unter Aufnahme der Wasserelemente in gährungsfähigen Zucker umwandeln.

Durch Herrn Valenciennes erhielt ich Hüllen von Ascidien (*Cynthia papillata, Sav.*) Nachdem sie vom Thiere getrennt waren, liess ich sie während einiger Stunden mit concentrirter Salzsäure kochen, dann mit 32grädiger Kalilauge; nach dem Waschen mit destillirtem Wasser wurden sie getrocknet und analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmen genau mit den schon früher bekannten überein und entsprechen folglich der Zusammensetzung der Cellulose.

Da dieser Körper gänzlich verschieden von der Cellulose in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ist, so habe ich ihn zur Vermeidung von Irrthümern mit den Namen *Tunicin* belegt.

Das gereinigte Tunicin wurde einer Reihe sehr verschiedener Versuche unterworfen um es in Zucker umzuwandeln, zeigte aber gegen die Reagentien eine viel grössere Beständigkeit, als die cohärenteste Holzfaser. Es verändert sich z. B. nicht wesentlich durch wochenlanges Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Borfluorid, welches die Cellulose des verschiedensten Ursprungs fast augenblicklich schwärzt, wirkt in der Kälte nicht auf das trockne Tunicin. Die Beständigkeit dieser Substanz gegen Reagentien ist so gross, dass man fast in allen Fällen Reagentien anwenden muss, welche keinen Zucker hervorbringen können sondern ihn zerstören würden, wenn er praeexistirt.

Es ist mir jedoch diese Umbildung mit Hülfe eines in der Praxis angewendeten Verfahrens gelungen, das darin besteht, sehr energische Verwandtschaften während einer sehr kurzen Zeit wirken zu lassen. Man zerrührt das trockne Tunicin in concentrirter kalter Schwefelsäure, wobei sich die Masse nach und nach verflüssigt ohne merklich gefärbt zu werden, giesst sie alsdann tropfenweise in ihr 100faches Gewicht kochendes Wasser und lässt sie eine

Stunde lang kochen. Sättigt man nun mit Kreide, verdampft vorsichtig die filtrirte Flüssigkeit etc., so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, die aus einem Gemenge von Zucker mit einer unbestimmten Substanz besteht. Diese Flüssigkeit reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali sehr energisch und wird durch kochendes Kali gebräunt, sie geht mit Wasser angerührt und mit Hefe versetzt in Gährung über unter Bildung von reiner Kohlensäure und von Alkohol. Diese Eigenschaften zeigen, dass sich aus dem in den Ascidienhüllen enthaltenen Stoffe ein mit der Glykose analoger Zucker gebildet hat.

Dieselben Versuche habe ich mit dem Chitin wiederholt und verwandte dazu aus dem Hummer, dem Stachelkrebs und den Canthariden dargestelltes Product. Aus der einen oder andern Quelle dargestellt und zu seiner Reinigung mit schmelzendem Kali behandelt, enthält es noch 5—7 p.C. Stickstoff. Die Gegenwart von Stickstoff im Chitin vermehrt das Interesse an seiner Umbildung in Zucker. Ich konnte es trotz seiner Beständigkeit gegen Reagentien, die noch grösser als die des Tunicins ist, doch durch das oben angegebene Verfahren in einen der Glykose analogen Zucker umwandeln, der die Kupferlösung stark reducirt und in Berührung mit Hefe unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol gährt.

LXX.

Einwirkung der Schwefelchloride auf Fuselöl.

In Anschluss an die frühern Untersuchungen (s. dies. Journ. LXXIV, 463) haben L. Carius und E. Fries (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 1) die Einwirkung der Chlorverbindungen des Schwefels auf reinen Amylalkohol studirt.

Das Verhalten des *braunen Chlorschwefels* gegen Amylalkohol ist dem auf Aethylalkohol ganz analog und be-

stätigte somit die frühere Annahme, dass das genannte Schwefelchlorid ein Gemenge aus S_2Cl und SCl_2 sei. Wenn auf 90 Th. Fuselöl 200 Th. in der Kälte mit Chlor gesättigten Chlorschwefels unter guter Abkühlung einwirken, so entwickelt sich viel Chlorwasserstoff und schwefligsaures Gas und die nach beendigter Reaction erhaltene klare gelbe Flüssigkeit kann bei 101° C. fast völlig von den letztgenannten Gasen befreit werden.

Durch Destillation gewinnt man bis 110° fast nichts als Chloramyl, dem ein wenig S_2Cl beigemischt ist, und diese Methode scheint die zweckmässigste für die Darstellung des Chloramyls. Dieses wurde zur Bestimmung des Siedepunkts benutzt und ergab corrigirt 100,9° C. also übereinstimmend mit Kopp.

Bei weiterer Destillation des ersten Rückstandes bis 150° ging reiner Halbchlorschwefel S_2Cl über und die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Amylalkohol veranschaulicht sich unter Vernachlässigung des Inhalts an S_2Cl durch folgende Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_2 \text{ und } SCl_2 = C_{10}H_{11}Cl, HCl \text{ und } \ddot{S}.$$

Der *Halbchlorschwefel* wirkt weniger heftig auf Fuselöl und man braucht nicht abzukühlen. Nimmt man gleiche Atome beider, so mischen sie sich völlig und die gelbe Lösung entwickelt bis 110° Chlorwasserstoff und schweflige Säure und es scheidet sich halbflüssiger Schwefel aus. Dieser erstarrt bei niederer Temperatur krystallinisch und die davon abgegossene Flüssigkeit lässt sich zu weit grösserem Antheil unzersetzt destilliren, als wenn man den Schwefel darin gelassen hat. Unter 110° geht Chloramyl über, welches durch eine Chlor und Schwefel enthaltende Substanz gelblich gefärbt ist. Bis 160° destillirt nur sehr wenig gelbe Substanz. Ueber 230° verkohlt der Rückstand und giebt schweflige Säure und eine stinkende Flüssigkeit.

Das zwischen 160° und 230° aufgefangene gelbe Destillat entwickelt mit Wasser schweflige Säure und scheidet Schwefel und Fuselöl ab, während sich Chlorwasserstoff und unterschweflige Säure lösen.

Wird Halbchlorschwefel mit überschüssigem Fuselöl bis zum Aufhören der Gasentwicklung digerirt und die farblose Flüssigkeit, nachdem sie von dem braunen Schwefel angegriffen ist, destillirt, so erhält man zuerst Chloramyl, dann Amylalkohol und bei 150° beginnt der Rückstand sich zu bräunen. Destillirt man nicht in einem trocknen Wasserstoffstrom, so zersetzt sich alles schwefligsaure Amyloxyd; im Gegentheil erhält man in dem Destillat über 200° den schwefligsauren Aether mit viel Amylalkohol gemengt. Durch Waschen mit verdünnter Sodalösung und viel Wasser werden die schweflige Säure und das Fuselöl entfernt. Den Aether trocknet man über Schwefelsäure und Kalk im Vacuo, sonst färbt er sich braun und wenn er in Folge dessen nochmals im Wasserstrom rectificirt werden muss, zersetzt sich wieder ein beträchtlicher Antheil desselben.

Die Analyse des schwefligsauren Amyloxyds führt zu der Formel $C_{10}H_{11}O\ddot{S}$ in 100 Th.:

				Berechnet.
C	53,39	54,14	54,33	54,04
H	9,91	10,10	10,04	9,91
O	—	—	—	21,64
S	14,33	14,48	14,30	14,41

Die Eigenschaften desselben sind folgende: farblos, ölartig, dickflüssig, riecht wie Amylalkohol und schwefligsaures Aethyloxyd; entwickelt an feuchter Luft schweflige Säure und färbt sich dabei hellroth — dunkelbraun, indem sich Schwefelsäure bildet; zerlegt sich in Wasser beim Erwärmen in Amylalkohol und amylschweflige Säure, ebenso bei Behandlung mit Alkalien. Bei 150° ist der reine Aether beständig, bei höherer Temperatur zersetzt er sich allmählich und bei 250° fast völlig in schweflige Säure und Fuselöl, bei 230°—250° aber kann er im Strom eines indifferenten Gases beinahe unzersetzt destillirt werden.

Das Destillat der Flüssigkeit, aus welcher später der schwefligsaure Amyläther übergeht, und welches bei 110—150° erhalten war, gab mit verdünnter Natronlauge gewaschen eine Substanz vom Geruch des Amylmercaptans, die mit Quecksilberoxyd eine in heissem absoluten Alkohol

lösliche und beim Erkalten in glänzenden schmelzbaren Krystallen niederfallende Verbindung bildete.

Die Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Fuselöl geht daher nach derselben Gleichung vor sich wie die auf Alkohol.

LXXI.
Producte der trocken Destillation des buttersauren Kalks.

Aus einem öligen Destillat des buttersauren Kalks, aus welchem durch zweifach schwefligsaures Alkali Butyral und Butyron möglichst entfernt waren, hat Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 183) durch oft wiederholte Fractionirung ausser Butyron noch Methyl-Butyron (Methyl-Oenanthol?) und Butyl-Butyron (Butyl-Oenanthol?) gewonnen.

Das *Methyl-Butyron* ist eine farblose angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 180° Siedepunkt und 0,827 spec. Gew. bei 16°, unlöslich in Wasser leicht löslich in Alkohol und Aether. Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_2$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	75,2	75,0
H	12,4	12,5
O	—	12,5

Diese Substanz löst Natrium in der Wärme unter Wasserstoffentwickelung und erstarrt beim Erkalten; sie wird von Jodphosphor nicht angegriffen. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in eine ölige Säure, deren Barytsalz 34,2 p.C. Baryum enthielt, der önanthsaure Baryt verlangt 34,5 p.C. Ba.

Das *Butyl-Butyron* ist eine schwachgelbliche Flüssigkeit von schwächerem Geruch, bei + 12° zu grossen farblosen Blättern erstarrend. Siedepunkt 222°; spec. Gew. = 0,828 bei + 20°, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol

und Aether löslich. Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_2$, in 100 Theilen:

		Berechnet.
C	77,6	77,6
H	12,8	12,9
O	—	9,5

Durch Salpetersäure wird die Verbindung heftig angegriffen und es entsteht ein Gemenge von Säuren, die nicht völlig von einander zu trennen sind. Die von der Salpetersäure abgehobene ölige Schicht lieferte Barytsalze, in deren ersten Krystallisationen der önanthsaure Baryt vorwaltete und die letzten Krystallisationen so wie die Barytsalze der in der Salpetersäure gelöst gebliebenen Säure bestanden vorwaltend aus buttersaurem Baryt.

Das Methyl-Butyron identisch mit Städeler's Methyl-Oenanthol (Caprylaldehyd) zu setzen, trägt der Verf. Bedenken, da es keine Verbindung mit sauren schwefligsauren Alkalien eingeht. Dagegen spricht die Entstehung von Butter- und Oenanthsäure aus dem Butyl-Butyron für die Constitution des letztern als Butyl-Oenanthol.

Die aus der Buttersäure bisher dargestellten Destillationsproducte sind:

Butyral	$C_8 H_8 O_2$		
Methyl-Butyral	$C_{10}H_{10}O_2$	$(C_8 H_7 (C_2H_3)O_2)$	
Aethyl-Butyral	$C_{12}H_{12}O_2$	$(C_8 H_7 (C_4H_5)O_2)$	
Propyl-Butyral	$C_{14}H_{14}O_2$	$(C_8 H_7 (C_6H_7)O_2)$	= Butyron
Methyl-Butyron	$C_{16}H_{16}O_2$	$(C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2)$	= Methyl-Oenanthol?
Aethyl-Butyron	$C_{18}H_{18}O_2$	$(C_{14}H_{13}(C_4H_5)O_2)$	= Aethyl-Oenanthol?
Propyl-Butyron	$C_{20}H_{20}O_2$	$(C_{14}H_{13}(C_6H_7)O_2)$	= Propyl-Oenanthol?
Butyl-Butyron	$C_{22}H_{22}O_2$	$(C_{14}H_{13}(C_8H_9)O_2)$	= Butyl-Oenanthol?

LXXII.
Notizen.

1) *Verhalten organischer Chlor- und Natron-Verbindungen zu Wasserstoff im status nascens.*

Wenn nach Dr. A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 212) Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, mit verdünnter Schwefelsäure und Zink behandelt wird, so bildet sich aus ihm der flüssige Einfach-Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, der mit den Wasserdämpfen abdestillirt werden kann. Derselbe enthielt 86,8 p.C. Chlor (berechnet 85,51), hatte 116,7° Siedepunkt (Regnault 122°) und ein spec. Gew. = 1,612 bei + 10° (Regnault 1,619 bei + 20°). Es ist sehr auffallend, dass die verdünnte Schwefelsäure in obiger Operation nicht durch Salzsäure vertauscht werden kann.

Wird Zweifach-Chlorwasserstoff, C_2Cl_4, mit Zink und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure behandelt, so geht er in Chloroform über. Man destillirt und sammelt das bis 65° Uebergehende auf, welches noch ein anderes Product von niedrigerem Siedepunkt enthält. Das über Chlorcalcium getrocknete zwischen 57—62° Ueberdestillirte hatte 1,472 spec. Gew. bei 16,5° und enthielt 88,49 p.C. Chlor, das zwischen 62 und 67° Destillirte enthielt 89,32 p.C. Chlor.

Auch Regnault hat schon vermittelst Kaliumamalgam aus dem Zweifach-Chlorkohlenstoff neben Chlormethyl und andern Methylderivaten Chloroform erhalten. Und wenn man das Chloroform unter vorigen Umständen noch weiter mit Zink und Säure digerirt, so sinkt der Siedepunct des Products, weil wahrscheinlich Methylenchlorür mit entsteht.

Dass aus Nitrobenzid und Zink nebst Säuren Anilin sich bildet, war nach Bechamp's früheren Beobachtungen zu erwarten.

Die Umwandlung des salpetrigsauren Aethyloxyds auf dieselbe Weise in Aethylamin gelang weniger gut. Es

bildete sich vorzugsweise Ammoniak und nur wenig der Aethylbase.

---

2) *Zusammsnsetzung des Rautenöls.*

Dieses von Will mit der Formel $C_{28}H_{28}O_2$ belegte und von Gerhardt als Caprinaldehyd betrachtete Oel hat Grev. Williams (Chem. Gaz. 1858. No. 372) von Neuem analysirt.

Es wurde das Oel mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak behandelt und das aus der Verbindung mit dem Ammoniaksalz abgeschiedene Aldehyd analysirt. Im Mittel aus 8 gut übereinstimmenden Analysen ergaben sich die Zahlen:

		Berechnet.
C	77,71	77,65
H	13,07	12,94
O	—	9,41

Formel: $C_{22}H_{22}O_2$.

Damit stimmt auch die Dampfdichte überein 5,870 (berechnet 5,874).

Dieses Aldehyd nochmals mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak vereinigt und wieder abgeschieden gab 77,67 C und 12,93 H.

Da zur Zeit weder eine Säure noch eine andere Verbindung der Reihe $C_{22}H_{22}$ exisirt, so hat der Verf. für das im Rautenöl enthaltene Aldehyd den Namen *Enodylaldehyd* gewählt.

Dasselbe ist eine Flüssigkeit von 0,8497 spec. Gew. bei $+15^0$ und angenehmen Fruchtgeruch, welche bei $+7^0$ und Schütteln zu einer schneeweissen Masse gesteht. Der Siedepunkt ist $= 213^0$.

Das Rautenöl enthielt noch ein wenig Laurinaldehyd $C_{24}H_{24}O_2$, welches bei 232^0 siedet, aber nicht ganz frei vom Enodylaldehyd erhalten wurde, und ausserdem Oele, die zur Classe des Terpentinöls gehören und von denen das am leichtesten flüchtige mit dem Borneol homolog zu sein scheint.

---

3) *Verhalten des Glyoxals gegen Ammoniak.*

Wenn nach H. Debus (Chem. Gaz. 1858. No. 382) Glyoxal als dicker Syrup mit dem dreifachen Volum starken Ammoniaks vermischt und einige Zeit auf 60—80° C. erwärmt wird, so enthält die Lösung zwei organische Basen, deren eine der Verf. *Glykosin*, die andere *Glyoxalin* nennt.

Das *Glykosin* scheidet sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag aus, den man mit kaltem Wasser auswäscht, in Salzsäure löst und aus dem mit Thierkohle gereinigten Filtrat durch Ammoniak farblos krystallinisch wieder erhält. Die kleinen geschmack- und geruchlosen Prismen lösen sich nur in sehr viel siedendem Wasser und sublimiren zwischen zwei Uhrgläsern ohne Rückstand in langen und schönen Nadeln. Die Salze krystallisiren meist gut und das Chlorid hat Neigung zur Bildung von Doppelsalzen mit andern Metallchloriden.

Die Zusammensetzung des Glykosins ist $C_{12}H_6N_4$, rationell wahrscheinlich,

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_2\\C_4H_2\\C_4H_2\end{matrix}\right\}$$

indem C_4H_2 äquivalent von H_4 ist, ein bemerkenswerthes Beispiel für die directe Ableitung einer Base mit 4 Aequivalenten Stickstoff aus dem Ammoniak. Die Zersetzung war also diese: $3.C_4H_2O_4 + 4.NH_3 = C_{12}H_6N_4 + 12\dot{H}$. Dieses Verhalten des Glyoxals gegen Ammoniak, welches analog dem des Bittermandelöls und Acetons ist, bestätigt die schon früher ausgesprochene Ansicht des Verf. über die Stellung des Glyoxals im System als eines Aldehyds.

Das Doppelsalz des Glykosins mit Platinchlorid $C_{12}H_6N_4 2(HClPtCl_2)$ bildet ein gelbes in Wasser schwer lösliches Pulver.

Glyoxalin. Diese Basis scheidet sich nach Verdampfung des überschüssigen Ammoniaks der Mutterlauge von der vorigen Base bei Zusatz von Oxalsäure als zweifach-saures Salz aus. Als solches kann es leicht gereinigt werden,

da das Salz schön krystallisirt. Es besteht aus $C_6H_4N_2$ $+ C_4H_2O_8$, also die Basis aus $C_6H_4N_2$. Die letztere kann man aus dem Oxalat mittelst kohlensauren Kalks frei und aus der syrupsdicken Lösung, wiewohl schwierig, in Prismen krystallisirt erhalten. Die Krystalle, von stark alkalischer Reaction, lösen sich leicht in Wasser, schmelzen leicht, riechen nach Fischen und verflüchtigen sich in dichten weissen Dämpfen bei höherer Temperatur.

Die Base sättigt Säuren völlig, nur mit Kohlensäure scheint sie sich nicht zu verbinden. Das leicht in Wasser lösliche Platinchloriddoppelsalz $C_6H_4N_2HCl + PtCl_2$ krystallisirt in rothen Prismen.

Die Bildung des Glyoxalins geht unter Entstehung von Ameisensäure so vor sich:

$$2.C_4H_2O_4 + 2NH_3 = C_6H_4N_2, 4\dot{H} \text{ und } C_2H_2O_4.$$

Die Basis ist homolog mit dem Sinnamin.

---

4) *Einwirkung des Kalis auf Pelosin.*

Die ungleichen Reactionen, welche einige Basen gegen dieselben Stoffe zeigen, je nachdem die ersteren aus verschiedenen Quellen stammen, wie z. B. das Verhalten des Chinolins aus Kohlentheer und aus Cinchonin gegen Chromsäure, erweckten in Gr. Williams (Chem. Gaz. 1858. No. 381) den Verdacht, dass Bödeker's Angabe über die Entstehung des Chinolins aus dem chromsauren Pelosin eine Missdeutung gewesen. Er destillirte daher Pelosin mit Kalihydrat, um auf diese Art das angebliche Chinolin sicherer und reichlicher zu erhalten. Aber das in Salzsäure aufgefangene basische Product, welches neben Pyrrhol und brennbaren Gasen überging, gab in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt nur Krystallisationen von Methylamin- und Aethylamin- (oder Bimethylamin-) Platinchlorid.

Obwohl die meisten Alkaloide bei der Destillation mit fixen Alkalien flüchtige Basen liefern, so kann man doch ihre Zersetzung nicht in eine Formel bringen, welche für

alle Producte Rechenschaft giebt, und da wir die rationelle Zusammensetzung der Alkaloide zur Zeit noch nicht kennen, so vermögen wir auch noch nicht die Natur der durch Hitze oder Alkalien aus ihnen entstehenden Zerlegungsproducte vorauszusagen. Aber stets treten dabei Ammoniak und Pyrrhol auf. Die Einwirkung der Alkalien auf die vegetabilischen Basen hat zwar manchen schätzenswerthen Beitrag zu ihrer Kenntniss geliefert, aber auf ihre Molekular-Constitution hat sie bis jetzt noch wenig Licht geworfen; man ersieht diess aus folgender Uebersicht der identischen Zersetzungsproducte, welche die verschiedensten Alkaloide mit einander gemein haben. Es lieferten, so viel wir bisher wissen:

das Caffeïn: Methylamin,
das Cinchonin: Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Lepidin, Pyrrhol,
das Codeïn: Methylamin und Trimethylamin,
das Morphin: Methylamin,
das Narcotin: Trimethylamin, Pyrrhol und andere Basen,
das Papaverin: Aethylamin und Trimethylamin,
das Pelosin: Pyrrhol, Methyl- und Aethylamin,
das Piperin: Piperidin und unbekannte Basen,
das Chinin: } wahrscheinlich dieselben Basen wie
das Strychnin: } Cinchonin.

---

5) *Ueber Selencyanallyl.*

Um die dem Senföl analoge Verbindung, in welcher Selen den Schwefel vertritt, zu erhalten, liess Wöhler einige Versuche durch Schiellerup anstellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 125).

Es wurde Selencyankalium, gewonnen durch Auflösen des amorphen Selens in kochendem Cyankalium und Zusatz von Alkohol mit gleichem Gewicht Jodpropylen im Wasserbad erhitzt, so dass das Verdampfende zurückfliessen musste, dann destillirt und das Destillat mit Wasser vermischt. Es sank ein gelbes Oel von höchst wider-

lichem Geruch zu Boden, welches auf der Haut keine Entzündung verursachte und nach der Rectification über Chlorcalcium farblos erhalten wurde. Es war ein Gemenge von Körpern zwischen 150—184° Siedepunkt, gab zwar mit Ammoniak keinen krystallisirbaren Stoff, enthielt aber doch die gesuchte oder eine ähnliche Selenverbindung.

Anm. Der unerträgliche Knoblauchähnliche Geruch, verbunden mit einem die Schleimhäute stark afficirenden, ist auch eine Eigenschaft des Selencyanäthyls, welches ich vor einigen Jahren aus Selencyankalium und ätherschwefelsaurem Kali darstellte. Der gelbliche ölartige Körper, den ich unter einer hohen Schicht Wassers aufbewahrte, theilte der Haut eine rothe Farbe und einen lange anhaftenden scheusslichen Geruch mit, wesshalb auch ich wie der Verf. von weiterer Untersuchung abgeschreckt bin. Es scheint jener Geruch überhaupt eine Eigenschaft der Selencyanverbindungen mit organischen Radicalen zu sein, denn ich bemerkte ihn auch bei dem Versuch, Selencyanmethyl darzustellen. W.

---

6) *Ueber Oxamid.*

Wenn 1 Aeq. Oxamid mit etwas mehr als 1 Aeq. absoluten Alkohol mehre Tage auf 210—220° erhitzt wird, so verwandelt sich nach A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 72) das feine Pulver allmählich in grosse blätterige Krystalle des quadratischen Systems, welche unverändertes Oxamid sind. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Ammoniak und es zeigt sich der eigenthümliche Geruch des Oxaläthers. Von letzterem bildet sich aber so wenig, dass Wasser nichts davon ausfällt. Die Lösung giebt keine Reaction auf Oxalsäure.

In kochendem Wasser löst sich Oxamid nicht unbedeutend, setzt man Chlorcalcium hinzu, so entsteht kein Niederschlag und die Lösung hat nun die Eigenschaft noch mehr Oxamid zu lösen und beim Erkalten in langen verfilzten Nadeln rein abzuscheiden. Eine ähnliche Eigenschaft besizt auch die Lösung des neutralen Kalioxalats.

LXXIII.
Ueber die Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle.

Mitgetheilt von

O. L. Erdmann.

(Aus d. Ber. über d. Verhandl. d. k. s. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig.)

Das Folgende enthält die Resultate einiger in meinem Laboratorio angestellter Untersuchungen über das Verhalten der Cellulose gegen Beizmittel und die Rolle, welche diese beim Färben der Baumwolle spielen. Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen gab eine von der hiesigen philos. Facultät für die Studirenden gestellte Preisfrage, die Wirkung der Beizmittel auf die Baumwollenfaser betreffend. Der Preis wurde einer Arbeit des Herrn Mittenzwey aus Zwickau zuerkannt, welcher, auf Analysen reiner und gebeizter Cellulose gestützt, den Beweis gab, dass die Beizen von der Baumwolle nicht chemisch gebunden oder zersetzt werden. Ich habe diese Untersuchungen gemeinschaftlich mit Herrn Mittenzwey weiter verfolgt, und es ist uns gelungen, durch einfache Versuche die Vorgänge beim Färben der mit Alaun gebeizten Baumwolle aufzuklären, und damit die Grundlage für eine Theorie der Färbung der Baumwollenfaser überhaupt zu erhalten, die sich wahrscheinlich unter gewissen Modificationen als allgemein gültig bei allen Färbeprocessen herausstellen wird.

Wie es oft vorkommt, dass die gewöhnlichsten Dinge, die alltäglichsten Vorgänge, am wenigsten bekannt sind, während sich die Forschung Gegenständen zuwendet, die durch Neuheit und Seltenheit die Aufmerksamkeit erregen, so sind auch die Vorgänge beim Färben der Zeuge kaum jemals Gegenstand einer genaueren wissenschaftlichen Untersuchung gewesen. Gewöhnlich begnügt man sich mit der hergebrachten Annahme, dass die Beizmittel durch

die Zeuge zersetzt werden, Basis an die Faser abgeben und dann beim Ausfärben eine dreifache Verbindung von Faser, Basis und Farbstoff sich bilde. Diese Annahme ist aber durchaus unbewiesen, und die darauf gegründete Theorie ist, auch in der von W. Crum (dies. Journ. XXXII, 164) ausgesprochenen modificirten Form, wenigstens für gewisse Fälle, namentlich die Färbung mit Alaun gebeizter Faser, ganz unzulässig.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Baumwolle beim Beizen eine chemische Verbindung der Cellulose mit der Beize oder einem oder mehreren ihrer Bestandtheile bilde, oder ob die Structur der Baumwollfaser, wie u. A. W. Crum's Theorie voraussetzt, beim Processe des Färbens wesentlich sei, hat Herr Mittenzwey zunächst das Verhalten structurloser Cellulose gegen Beizmittel, insbesondere gegen Alaun untersucht.

Zur Darstellung der structurlosen Cellulose wurde das von Schweizer entdeckte Verhalten der Cellulose gegen Kupferoxyd-Ammoniak benutzt. Filtrirpapier oder Baumwolle wurden mit concentrirter Lösung von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd in starkem Ammoniak übergossen und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Wenn Alles zu einer schleimigen Masse zergangen war, wurde das dreifache Volumen Wasser hinzugefügt und die Flüssigkeit so lange ruhig stehen gelassen, bis sie über dem schwachen Bodensatze fast ganz klar erschien. Eine vollständige Klarheit war nicht zu erreichen. Filtriren lässt sich die Flüssigkeit nicht, da das Filtrum bald so schleimig wird, dass es Nichts mehr hindurchlässt; auch ein Asbestfilter wird sehr bald völlig verstopft.

Verdünnt man den klaren blauen Celluloseschleim mit sehr vielem Wasser und lässt die klare Flüssigkeit längere Zeit, etwa 8—10 Tage, in gut verschlossenen Gefässen stehen, so findet man die ganze Cellulose so vollkommen als Bodensatz ausgeschieden, dass die darüber stehende blaue Flüssigkeit keine Spur mehr aufgelöst enthält und bei Zusatz überschüssiger Salzsäure völlig klar bleibt. Hiernach kann man kaum zweifeln, dass die Cellulose im [Kup]feroxyd-Ammoniak überhaupt nicht eigentlich gelöst

LXXIII.

Ueber die Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle.

Mitgetheilt von

O. L. Erdmann.

(Aus d. Ber. über d. Verhandl. d. k. s. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig.)

Das Folgende enthält die Resultate einiger in meinem Laboratorio angestellter Untersuchungen über das Verhalten der Cellulose gegen Beizmittel und die Rolle, welche diese beim Färben der Baumwolle spielen. Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen gab eine von der hiesigen philos. Facultät für die Studirenden gestellte Preisfrage, die Wirkung der Beizmittel auf die Baumwollenfaser betreffend. Der Preis wurde einer Arbeit des Herrn Mittenzwey aus Zwickau zuerkannt, welcher, auf Analysen reiner und gebeizter Cellulose gestützt, den Beweis gab, dass die Beizen von der Baumwolle nicht chemisch gebunden oder zersetzt werden. Ich habe diese Untersuchungen gemeinschaftlich mit Herrn Mittenzwey weiter verfolgt, und es ist uns gelungen, durch einfache Versuche die Vorgänge beim Färben der mit Alaun gebeizten Baumwolle aufzuklären, und damit die Grundlage für eine Theorie der Färbung der Baumwollenfaser überhaupt zu erhalten, die sich wahrscheinlich unter gewissen Modificationen als allgemein gültig bei allen Färbeprocessen herausstellen wird.

Wie es oft vorkommt, dass die gewöhnlichsten Dinge, die alltäglichsten Vorgänge, am wenigsten bekannt sind, während sich die Forschung Gegenständen zuwendet, die durch Neuheit und Seltenheit die Aufmerksamkeit erregen, so sind auch die Vorgänge beim Färben der Zeuge kaum jemals Gegenstand einer genaueren wissenschaftlichen Untersuchung gewesen. Gewöhnlich begnügt man sich mit der hergebrachten Annahme, dass die Beizmittel durch

2) 0,5337 Grm. = 0,5327 Grm. aschenfreie Substanz gaben 0,8632 Grm. CO_2 = 0,2355 C und 0,2999 Grm. HO = 0,0333 H.

3) 0,5440 Grm. = 0,5434 aschenfreie Substanz gaben 0,873 Grm. CO_2 = 0,238 C und 0,3051 Grm. HO = 0,03389 H.

Diess giebt auf 100 Theile:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	44,13	44,21	43,80
Wasserstoff	6,26	6,26	6,24
Sauerstoff	49,61	49,53	49,96

Berechnet man die Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente auf 24 Aeq. Kohlenstoff so ergeben sich aus den Analysen die Formeln

1) $C_{24}H_{20,4}O_{20,2}$
2) $C_{24}H_{20,4}O_{20,2}$
3) $C_{24}H_{20,5}O_{20,5}$

Man sieht, dass Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind, und dass die Formel, übereinstimmend mit der von den meisten Chemikern angenommenen Formel der Cellulose, $C_{24}H_{20}O_{20}$ und nicht $C_{24}H_{21}O_{21}$ ist, wie sie von Manchen angenommen wird. Der geringe Wasserüberschuss erklärt sich leicht aus der hygroskopischen Beschaffenheit der Substanz, vermöge deren sie bei 100° kaum vollständig zu trocknen ist.

Die hier beschriebene structurlose Cellulose wurde mit einer Thonerdelösung gebeizt. Es wurde Alaunlösung gewählt, nicht nur weil sie eins der gewöhnlichsten Beizmittel ist, sondern vorzüglich desshalb, weil sie in der Wärme nicht zersetzt wird, während die übrigen Thonerdebeizen, namentlich essigsaure und sehr verdünnte schwefelsaure Thonerde beim Erwärmen basische Salze ausscheiden, welche das Resultat trüben würden.

15,249 Grm. noch feuchter Cellulose = 1,870 Grm. Trockensubstanz bei 100° wurden mit einer 10 p.C. Alaun enthaltenden Lösung einen Tag lang bei 40—50° stehen gelassen, darauf abfiltrirt, vollständig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und eingeäschert. Sie lieferten 0,0015 Grm. *Asche, in welcher keine Spur Thonerde nachzuweisen war.*

Hiernach verbindet sich die structurlose Cellulose nicht mit Alaun und eben so wenig vermag sie denselben zu zersetzen und ein basisches Salz oder gar reine Thonerde daraus aufzunehmen.

Es war nunmehr zu untersuchen, ob die Cellulose der Baumwolle, vermöge ihrer Zellenstructur oder ihrer physikalischen Eigenschaften überhaupt, eine andere Wirkung auf die Alaunlösung ausübe als die structurlose Cellulose.

Zu den folgenden Versuchen wurde sehr feine und reine schon durch die Strecke gegangene durch sorgfältiges Auszupfen von allen mechanischen Verunreinigungen und zuletzt durch Erhitzen mit Alkohol von den fettigen Substanzen befreite Baumwolle angewendet.

1) 6,7877 Grm. lufttrockene Baumwolle wurden bei 40—50° einen Tag lang mit in der Kälte gesättigter Alaunlösung digerirt, darauf mit *kaltem* Wasser so lange ausgewaschen bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaction mehr zeigte. Ein kleiner Theil der gebeizten Baumwolle wurde mit Salzsäure ausgekocht und die Flüssigkeit auf Schwefelsäure geprüft. Es fand sich keine Spur. Die übrigen 5,3 Grm. (lufttrocken) wurden eingeäschert und gaben 0,0078 Grm. Asche, worin sich eine Spur Thonerde erkennen liess.

2) 5,719 Grm. Baumwolle wurden mit einer 10 p.C. enthaltenden Alaunlösung 2 Stunden lang im Sieden erhalten, während das verdampfende Wasser immer ersetzt wurde, darauf vollständig, zuletzt mit heissem Wasser, ausgewaschen. Bei der Prüfung der gebeizten und ausgewaschenen Baumwolle durch Ausziehen mit Salzsäure konnte keine Spur von Schwefelsäure entdeckt werden. Ein anderer Theil wurde verascht, die Asche enthielt keine bestimmbare Menge von Thonerde.

3) 5,505 Grm. Baumwolle wurden einen Tag lang mit einer nur $1\frac{1}{2}$ p.C. Alaun enthaltenden Lösung bei mässiger Wärme digerirt, sodann vollkommen ausgewaschen und wie vorher auf Schwefelsäure und Thonerde geprüft, von letzterer fand sich Nichts, von ersterer keine bestimmbare Menge.

Den vorstehenden Versuchen zufolge besitzt also auch die organisirte Baumwolle weder die Eigenschaft sich mit Alaun zu verbinden, noch auch ein basisches Salz oder Thonerde aus demselben abzuscheiden.

Etwas anders als gegen Alaunlösung verhalten sich sowohl structurlose Cellulose als Baumwolle gegen Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd. Als gefällte Cellulose mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche 7,5 p.C. neutrales Salz ($Fe_2O_3, 3SO_3$) enthielt, digerirt worden war, bemerkte man beim Filtriren und Auswaschen, dass die oberste Schicht auf dem Filter eine schwach gelblichbraune Farbe annahm. Die Menge des Eisenoxyds, welches die Cellulose aufgenommen hatte, war aber so gering, dass sie dem Gewichte nach nicht bestimmt werden konnte. Wenn also die Ausscheidung einer Spur von Eisenoxyd in diesem Falle wirklich durch die Cellulose herbeigeführt war, so möchte man fast glauben, dass die Ausscheidung nicht sowohl durch chemische Affinität als durch physikalische Ursachen herbeigeführt worden sei. Dafür sprechen die folgenden Versuche. 4,611 Grm. Baumwolle wurden einen Tag lang mit einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd, welche 7,6 p.C. Salz enthielt, bei mässiger Wärme digerirt, darauf zuerst mit kaltem dann mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Baumwolle hatte eine schwach gelblichbraune Farbe angenommen. Ein kleiner Theil davon wurde mit verdünnter Gerbsäurelösung ausgefärbt, wobei er eine schwache, schwärzliche Färbung annahm, die man nur beim Betrachten der Baumwolle in Masse bemerkte. In 4,07 Grm. wurde das Eisenoxyd bestimmt, es wog 0,014 Grm. = 0,34 p.C. Schwefelsäure war nicht so viel vorhanden, dass sie sich hätte quantitativ bestimmen lassen.

Die Baumwolle hatte also in diesem Versuche Eisenoxyd aus der Lösung aufgenommen. Man kann diess nicht der Zersetzbarkeit der Eisenbeize in der Wärme allein zuschreiben, denn ein Gegenversuch mit einer gleich concentrirten Lösung desselben Eisensalzes schied bei tagelangem Erwärmen keine Spur von basischem Salze ab. Die Ursache der Befestigung des Eisenoxyds auf der

Faser möchte wohl ausschliesslich in der Flächenanziehung der Faser zu suchen sein, etwa in der Art wie aus neutralen Salzen von Eisenoxyd, Thonerde und sogar noch stärkeren Basen durch thierische Kohle, Basis oder basische Salze in deren Poren niedergeschlagen werden. Für diese Ansicht der Sache ist der folgende Versuch entscheidend.

Reiner schwefelsaurer Baryt wurde mehrere Stunden lang mit der im vorigen Versuche als Beize benutzten Eisenlösung digerirt, dann durch Decantiren und Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Eisenbeize zu befreien gesucht. Er hatte aber eine schwach gelblichbraune Färbung angenommen, die sich durch Wasser nicht entfernen liess. Als er mit concentrirter warmer Salzsäure übergossen wurde, färbte sich diese stark gelb und die Lösung gab mit Ammoniak einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Eisenoxyd, während sich nur Spuren von Schwefelsäure in der Lösung fanden. Noch auffallender wird die Erscheinung, wenn man in der Eisenlösung selbst einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt durch eine zur Ausfällung der Schwefelsäure unzureichende Menge von Chlorbaryum erzeugt; der Niederschlag fällt dann durch Eisenoxyd gelblichbraun gefärbt nieder. Man sieht, dass die Adhäsionswirkungen, vermöge deren z. B. der schwefelsaure Baryt den salpetersauren Baryt so hartnäckig festhält, selbst die Aufhebung schwacher chemischer Verwandtschaften veranlassen können.

Jedenfalls scheint die Befestigung des Eisenoxyds auf schwefelsaurem Baryt die Annahme der Bildung „*baumwollensaurer Salze*“ (Runge) beim Beizen der Baumwollenzeuge unnöthig zu machen.

Es ist klar, dass in noch höherem Grade eine Imprägnation der Baumwolle mit Thonerde oder Eisenoxyd beim Erwärmen derselben mit den Lösungen solcher Salze der genannten Basen eintreten muss, welche sich beim Erwärmen unter Abscheidung basischer Salze zersetzen. 4,029 Grm. Baumwolle wurden mit einer essigsauren Thonbeize (durch unvollständige Ausfällung einer in der Kälte gesättigten Alaunlösung mit essigsaurem Bleioxyd erhalten) einen Tag lang in der Wärme stehen gelassen.

Die trübe Flüssigkeit wird abgespült und die vollständig ausgewaschene Baumwolle eingeäschert; die Asche enthielt 0,047 Grm. Thonerde = 1,16 p.C. Die Menge der Thonerde wird natürlich verschieden sein, je nach der Concentration der Lösung, der Zeit der Einwirkung, der Temperatur, der Dichte des Gewebes u. s. w. Bei anhaltender Behandlung von Baumwollenzeug mit sehr verdünnter Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schlug sich auf dem Zeuge ein basisches Salz oder ein Gemenge von solchem mit Eisenoxyd nieder, in welchem sich bis zu 12 Aeq. Eisenoxyd gegen 1 Aeq. Schwefelsäure fanden.

Als die in vorstehend beschriebenen und anderen ihnen ähnlichen Versuchen mit Thonbeizen behandelten Baumwollenproben auf ihr Verhalten gegen Farbstofflösungen z. B. Blauholzabkochung geprüft wurden ergab sich, dass schon eine äusserst geringe Menge Thonerde hinreichend ist, um den Farbstoff auf der Faser zu fixiren. Als z. B. mit Alaun gebeizte Baumwolle mit Wasser so lange ausgezogen worden war bis die Waschwässer keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gaben, färbte sich doch die Baumwolle noch schwach als sie in einer Blauholzabkochung erwärmt wurde. Erst nach wiederholtem Auskochen der gebeizten Faser mit Wasser verlor sie die Eigenschaft sich zu färben.

Wird zum Beizen der Baumwolle eine Thonerde- oder Eisenoxydlösung benutzt, welche, wie die essigsaure Thonerdelösung oder eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, die Eigenschaft hat, sich in der Hitze zu zersetzen, so ist die Erklärung des Vorganges beim Färben der Baumwolle sehr leicht. Beim Beizen schlägt sich auf die Faser basisches Salz nieder und diess entzieht der Farbstofflösung den Farbstoff, um damit eine Verbindung zu bilden, die mechanisch auf der Faser befestigt ist. Eine geringe Menge basisches Salz ist genügend eine intensive Färbung hervorzubringen. Bekanntlich wenden auch die Färber die in der Hitze zersetzbaren Thonerdebeizen vorzugsweise gern an und dieselben werden dem Alaun allgemein vorgezogen.

Diese Erklärung genügt aber durchaus nicht, wenn die Baumwolle durch Beizen mit Alaun, der kein basisches Salz auf die Faser absetzt und vollständig wieder ausgewaschen werden kann, zum Färben vorbereitet worden ist.

Die Lösung der Frage, wie der *Alaun* und wahrscheinlich viele andere als Beizmittel anwendbare Salze, welche von der Faser nicht zersetzt werden, beim Färben wirken, hat sich bei Versuchen über das Verhalten verschiedener Farbstoffe gegen Alaunlösung gefunden.

Es wird allgemein angenommen, dass Alaunlösung mit den Auszügen von Blauholz oder Rothholz keinen Niederschlag giebt, diess ist auch insoweit richtig als ein reichlicher Zusatz von Alaunlösung in diesen Farbstofflösungen keinen Niederschlag erzeugt.

Setzt man aber zu den wässrigen Auszügen beider Farbehölzer nur *sehr wenig* Alaunlösung, etwa einen oder zwei Tropfen auf ein grosses Probirglas voll Farbstofflösung und *erwärmt* sodann die Flüssigkeit oder lässt sie längere Zeit stehen, so giebt der Blauholzauszug einen dunkelblauvioletten, der Rothholzauszug einen rothen Niederschlag, die aber beide in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sofort mit rother Farbe löslich sind.

In meiner Untersuchung über das Hämatoxylin (dies. Journ. XXVI, 205) habe ich angegeben, dass Eisenalaun in der Lösung des Hämatoxylin erst nach einiger Zeit einen geringen schwarzvioletten Niederschlag erzeuge, dass dagegen Thonerdealaun eine hellrothe Färbung aber keinen Niederschlag hervorbringe. Diese Angaben sind richtig für den Fall, dass man nur wenig Eisenalaun zur Hämatoxylinlösung setzt, es bildet sich dann beim Erwärmen oder Stehenlassen ein schwarzvioletter Niederschlag, der sich aber im Uebermaasse des Fällungsmittels mit tief violetter Farbe wieder löst und desshalb bei grossem Zusatz desselben überhaupt nicht entsteht. Hämatoxylin giebt aber auch bei Zusatz sehr geringer Menge von Alaun keinen Niederschlag. Die Verschiedenheit im Verhalten des Eisenalauns und des Thonerdealauns erklärt sich folgendermaassen. Das eigentlich Färbende des Blauholzes ist nicht das Hämatoxylin, sondern das aus diesem

entstehende Hämateïn. Alaun vermag nicht das Hämatoxylin in Hämateïn umzuwandeln, wohl aber Eisenalaun, das Eisenoxyd wirkt auf das höchst oxydable Hämatoxylin oxydirend und das entstehende Hämateïn bildet mit Eisenoxydul oder Oxydoxydul einen unlöslichen Niederschlag. Dieser Niederschlag oxydirt sich sehr leicht an der Luft, und wenn er in überschüssigem Eisenalaun gelöst wird, so verliert die Lösung an der Luft ihre Farbe und wird grünlich. Selbst in der schon entfärbten Lösung kann man noch die Gegenwart von Eisenoxydul mittelst Kaliumeisencyanid nachweisen.

Der Umstand, dass das Hämatoxylin mit mehreren Beizen, namentlich mit Alaun, keine Farben erzeugt, erklärt die bekannte Thatsache, dass das Färbevermögen des Blauholzes durch Befeuchten des geraspelten Holzes und Einwirkung der Luft auf dasselbe erhöht wird. Hierbei wandelt sich das Hämatoxylin in das färbende Hämateïn um.

Die Lösung des Hämateïns in Wasser ist gelbbraun, setzt man zu derselben einen Ueberschuss von Alaunlösung, so wird sie dunkel-rothviolett, giebt aber weder beim Stehen noch beim Erwärmen einen Niederschlag, wird statt dessen aber nur so wenig Alaun zugesetzt, dass die gelbbraune Farbe eben anfängt sich ins Rothe zu ziehen, so giebt die Flüssigkeit beim Erwärmen sofort einen tiefvioletten Niederschlag, von dem man die gelbbraune Lösung abfiltriren kann. Ist diese sehr concentrirt und war sehr wenig Alaun zur Erzeugung des Niederschlages angewendet worden, so kann man aus dem gelbbraunen Filtrat durch neuen vorsichtigen Alaunzusatz und Erwärmen einen zweiten violetten Niederschlag erzeugen, bis endlich die Menge der freien Säure so gross wird, dass die Hämateïnverbindung der Thonerde gelöst bleibt.

Diese Versuche erklären die Wirkung des Alauns beim Färben der Baumwolle vollständig. Beim Beizen der Baumwolle mit Alaun wird diese einfach mit der Lösung imprägnirt, beim darauf folgenden Auswaschen wird der grösste Theil des Alauns wieder entfernt, es bleibt die Baumwolle von einer *sehr kleinen* Menge von Alaun *mechanisch* durchdrungen zurück. Das ist die gebeizte Baum-

wolle. Bringt man diese in die erwärmte Farbstofflösung, die Farbeflotte, so bildet sich der gefärbte Niederschlag, welchen kleine Mengen von Alaun in Hämateïnlösung und Rothholzabkochung erzeugen und dieser haftet *mechanisch* dem Zeuge an. Ich erinnere dabei an zwei bekannte Thatsachen, welche sich nun leicht erklären, die erste ist, dass die Intensität der Färbung von Baumwolle durchaus nicht mit der Concentration der Beize wächst, die zweite, dass ohne gutes Auswaschen der gebeizten Zeuge keine intensiven Färbungen erzeugt werden können. Beide Umstände haben ihren Grund darin, dass nur *Minima* von Alaun dem Zeuge anhaften dürfen, um den Niederschlag des Farbstoffes auf demselben zu erzeugen, da jeder Ueberschuss nicht allein wirkungslos sondern durch sein Lösungsvermögen für den färbenden Niederschlag, welchen er dem Zeuge entzieht, sogar schädlich ist.

Die Faser der Baumwolle ist also chemisch unwirksam beim Färben und die färbende Verbindung haftet derselben eben so nur mechanisch an, wie die Niederschläge von Mineralsubstanzen, die man in der Färberei häufig benutzt, z. B. chromsaures Bleioxyd u. s. w.

Zur weiteren Bestätigung dessen dient der Umstand, dass man pulverförmige und fasrig krystallinische Mineralkörper, z. B. schwefelsauren Baryt, Asbest und dergleichen fast eben so wie Baumwolle durch Beizen mit Alaun und Ausfärben in einer Farbeflotte färben kann.

Tränkt man z. B. gefällten und gut ausgewaschenen schwefelsauren Baryt mit einer Alaunlösung, wäscht diese sodann mit Wasser wieder unvollständig aus, bringt darauf den Niederschlag in eine Lösung von Hämateïn und erwärmt, so färbt er sich in der gelben Lösung schmutzig violett und diese Farbe kann ihm durch Waschen nicht entzogen werden. Chromsaures Bleioxyd mit einer Spur von Alaun behaftet färbt sich in Hämateïnlösung schmutzig braungrün. Am besten gelingt das Beizen und die Färbung des schwefelsauren Baryts auf folgende Weise. Man giesst in eine Alaunlösung Chlorbaryum tropfenweise in einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge ein, so dass der schwefelsaure Baryt innerhalb einer Alaun-

lösung sich bildet. Diesen wäscht man so weit aus bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaction mehr giebt. Der schwefelsaure Baryt hält jetzt immer noch Spuren von Alaun eingeschlossen, die durch Auswaschen nicht entfernt werden können, die sich aber sogleich zeigen, wenn man denselben in einer Hämateïnlösung erwärmt. Er färbt sich violett und nur durch Behandlung mit Säure kann er entfärbt werden, während sich die Säure roth färbt. Wenn der aus einer Alaunlösung gefällte schwefelsaure Baryt weniger vollkommen ausgewaschen worden war, so nimmt er eine sehr tiefe violette Farbe an. Endlich lässt sich auch feinfaseriger Asbest sehr gut färben, wenn man ihn mit Alaun tränkt, den Ueberschuss durch Waschen entfernt und zuletzt den noch mit einer Spur von Alaun behafteten Asbest in einer Hämateïnlösung erwärmt. Bei Betrachtung des gefärbten Asbestes unter dem Mikroskope sieht man die einzelnen haarförmigen Krystalle völlig gleichförmig gefärbt, ganz wie gefärbte Baumwollen- und Seidenfasern.

LXXIV.

Ueber eine neue Wirkung des Lichts.

Von

Niépce de Saint-Victor.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 22.) p. 866 u. (No. 25.) p. 1002.)

(Fortsetzung von Band LXXIV, p. 233—244 dies. Journ.)

Im ersten Theile meiner Arbeit habe ich gezeigt, dass das Licht gewissen Körpern die Eigenschaft ertheilt, Gold- und Silbersalze zu reduciren, und dass sich diese Eigenschaft bei Aufbewahrung der Körper im Dunkeln längere oder kürzere Zeit erhält, je nach der Natur des bestrahlten Körpers und den Umständen, denen er nach der Bestrahlung ausgesetzt wird.

Um diese Wirkung des Lichts bei den porösen organischen und unorganischen Körpern nachzuweisen genügt es, sie nach der Bestrahlung mit einem durch Chlorsilber empfindlich gemachten Blatt Papier zusammenzubringen oder sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu übergiessen.

Damit aber das Licht auf die organischen oder unorganischen Substanzen wirke, müssen diese sehr zertheilt sein und damit die Wirkung auf eine unorganische Substanz sichtbar werde durch eine Reduction oder Färbung von Metallsalzen wie z. B. von Gold- oder Silbersalzen, ist, wie man schon weiss und wie ich neuerdings zeigen werde, die Gegenwart einer organischen Substanz nöthig, wenn das Salz nicht Chlor-, Brom- oder Jodsilber ist.

So genügt z. B. die Zertheilung der Substanz, um eine Wirkung des Lichtes auf salpetersaures Silberoxyd oder Uranoxyd hervorzubringen, reicht aber nicht hin, das salpetersaure Silber zu färben oder zu reduciren und das salpetersaure Uran so zu verändern, dass es die Gold- und Silbersalze reducirt, wie diess die folgenden Versuche beweisen werden.

Ich habe zunächst dargethan, dass sich die geschmolzenen Krystalle von salpetersaurem Silber nicht am Lichte verändern, wenn sie gut krystallisirt und frei von organischer Substanz waren; dasselbe gilt von den Krystallen des salpetersauren Uranoxyds und den krystallisirten organischen Säuren.

Ueber die Zertheilung der Substanzen habe ich folgende Versuche angestellt:

Ich habe auf die Bruchflächen eines frisch zerbrochenen Tellers von weichem oder undurchsichtigem Porcellan eine Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silber gegossen und die Bruchstücke dem Sonnenlicht so ausgesetzt, dass ein Theil durch einen undurchsichtigen Schirm bedeckt, der andere vor Verunreinigung durch organische Materie geschützt war. Nach ungefähr einstündiger Insolation konnte in dem bestrahlten Theil nicht die geringste Färbung beobachtet werden; aber dennoch hatte eine Wirkung des Lichts stattgefunden, denn nach dem Auf-

giessen von Kochsalzlösung auf die Bruchfläche des Tellers schwärzte sich in der Dunkelheit nach einiger Zeit das Chlorsilber in den Theilen des Tellers, welche bestrahlt worden waren. Derselbe Theil schwärzt sich sehr rasch, wenn man das Ganze dem zerstreuten Lichte aussetzt.

Die Resultate sind dieselben, wenn man die mit Kochsalz imprägnirten Stücke des Tellers dem Lichte aussetzt und sie dann mit salpetersaurem Silber übergiesst.

Sie treten gleichfalls ein, wenn man hartes oder verglastes Porcellan anwendet, aber in schwächerem Grade, weil sich dieses wie mattgeschliffenes Glas verhält.

Imprägnirt man die frischen Bruchstücke von undurchsichtigem Porcellan mit salpetersaurem Uranoxyd, so können sie, wenn keine Spur organischer Materie zugegen ist, sehr lange bestrahlt werden, ohne dass das Uransalz die Gold- oder Silbersalze reducirt, was aber jedesmal eintritt, wenn die Bestrahlung in Gegenwart von organischer Substanz stattgefunden hat. Das Licht hat aber dennoch eingewirkt, denn wenn man auf die Bruchfläche salpetersaures Silber giesst, das ein wenig Stärke oder Gummi enthält, und sie dann durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Gallussäure zieht, so färbt sich der bestrahlte Theil; dasselbe tritt ein, wenn man salpetersaures Silberoxyd bestrahlen lässt.

Um Versuche mit einer löslichen Substanz zu machen, ist ein Papierblatt das geeignetste, weil es porös und organischer Natur ist, zwei unerlässliche Bedingungen, um eine stattgefundene Wirkung des Lichts auf eine unorganische Substanz nachzuweisen.

Man imprägnirt das Papierblatt, lässt es im Dunkeln trocknen und setzt es dann dem Lichte aus, indem man einen Theil durch einen undurchsichtigen Schirm oder die ganze Oberfläche mit einem photographischen Bilde bedeckt. Nach der Bestrahlung bringt man das Papier mit einer Substanz zusammen, die für den löslichen bestrahlten Körper ein Reagens ist, wodurch sich ein photographisches Bild entwickelt. Ich bin daher der Ansicht, dass man mit jeder Substanz eine Photographie erzeugen, oder die Wirkung des Lichts auf alle möglichen organischen oder un-

organischen Substanzen sichtbar machen kann, vorausgesetzt, dass man zum Hervorrufen einen Körper nimmt, welcher fähig ist mit der bestrahlten Substanz eine Verbindung zu bilden.

Die wichtigsten Reagentien, um die Wirkung des Lichts sichtbar zu machen, sind die Gold- und Silbersalze, die Lakmus- und Curcumatinctur, das Jodkalium für das mit Stärke geleimte käufliche Papier.

Bei vielen vom Licht getroffenen Substanzen zeigt sich die ihnen ertheilte Activität unter andern durch eine auffallende Unlöslichkeit; man kann sie mit vielem Wasser waschen, ohne dass sie sich auflösen; Feuchtigkeit, besonders in Verbindung mit Wärme, verursacht aber, dass sie ziemlich rasch die durch Bestrahlung angenommene Activität verlieren und wieder löslich werden.

Aus demselben Grunde beschleunigen Feuchtigkeit und Wärme die Reduction der Metallsalze unter dem Einfluss des Lichts so ausserordentlich.

In sehr vielen Fällen kann man die Operationen umkehren und dasselbe Resultat erhalten, wie die nachfolgenden Versuche zeigen werden.

Ein mit Goldchlorid imprägnirtes Papierblatt, mit einem photographischen Bild bedeckt und dann der Bestrahlung ausgesetzt, giebt ein Bild, wenn man es durch eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxyd, Quecksilberchlorid oder Zinnsalzen zieht.

Verfährt man nun in umgekehrter Weise, d. h. imprägnirt man das Papier mit einem der erwähnten Salze und lässt es dann durch eine Lösung von Goldchlorid gehen, so erhält man dasselbe Resultat. Ein mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Uran imprägnirtes Papierblatt, unter einem photographischen Bild bestrahlt und dann durch eine Lösung von rothem Blutlaugensalz gezogen, giebt ein schönes blutrothes Bild, das durch gutes Waschen mit reinem Wasser fixirt werden kann. Das Licht äussert keine merkliche Wirkung auf dasselbe, in der Wärme oder durch Entziehen des Wassers geht es aber in Kastanienbraun über, nimmt jedoch durch Erkalten oder durch Wasseraufnahme seine rothe Farbe wieder an.

Zieht man das Bild durch eine Auflösung von Kupfersalz (besonders Chlorid), ohne es zu waschen, und setzt es dann der Wärme aus, so nimmt es verschiedene Nüancen an, die je nach der Wärme mehr oder weniger intensiv sind. Das ursprüngliche Salz reducirt noch die Gold- oder Silbersalze, und wenn man den rothen Abdruck in eine Lösung von Quecksilberchlorid taucht, erhält man durch Wärme ein Bild, welches fast dieselbe Farbe besitzt, wie ein mit Silber erzeugtes, und welches beim Erkalten bleibt. Das Bild giebt mit schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt ein blaues Bild. Ein mit rothem Blutlaugensalz imprägnirtes Papierblatt wird gleichfalls ein blaues Bild geben, wenn man es durch angesäuertes Wasser oder durch Quecksilberchloridlösung zieht; dieses, aus Berlinerblau bestehende Bild, wird bedeutend lebhafter durch Wirkung der Wärme, der Dämpfe von Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure und durch Oxalsäurelösung etc.

Auf einem mit rothem Blutlaugensalz imprägnirten Papier kann man Bilder mit verschiedenen Farben erzeugen, entweder nach einander oder gleichzeitig, indem man geeignete Salze, wie die von Silber, Kobalt u. a. anwendet.

Ein mit Gallussäure imprägnirtes und bestrahltes Papier giebt, mit Jodkalium behandelt, ein latentes oder schwaches Bild, welches sehr kräftig wird durch nachheriges Eintauchen in eine Lösung von salpetersaurem Silber. Es ist diess das umgekehrte Verfahren von dem der gewöhnlichen Photographie.

Ein mit Eisenvitriol imprägnirtes und bestrahltes Blatt Papier giebt mit Jodkalium und dann mit salpetersaurem Silber behandelt ein ähnliches Resultat. Mit Gallussäure imprägnirt, bestrahlt und mit Eisenvitriol behandelt giebt das Papier ein bläulichschwarzes Bild und nach dem Behandeln mit rothem Blutlaugensalz ein aus Berlinerblau bestehendes Bild. Die Resultate würden dieselben sein, wenn man die Operationen umkehrt.

Auf einem mit Quecksilberchlorid imprägnirten Blatt Papier entsteht ein Bild, wenn es nach dem Bestrahlen mit Zinnchlorür, Aetznatron, Aetzkali oder Schwefelnatrium behandelt wird.

Mit Zinnchlorür imprägnirtes und bestrahltes Papier giebt ein Bild, wenn es mit schwefelsaurem Natron, Quecksilberchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd behandelt wird.

Ein mit Chromsäure oder rothem chromsauren Kali imprägnirtes und unter einer Photographie bestrahltes Papier giebt mit salpetersaurem Silber ein purpurrothes, aus chromsaurem Silberoxyd bestehendes Bild; es sind aber die gegen die Wirkung des Lichts geschützt gewesenen Theile, welche das Bild erzeugen, d. h. das chromsaure Silber bildet sich nicht mit vom Licht getroffenem chromsauren Kali.

Ein Blatt Filtrirpapier mit Stärke geleimt und mit einer wässrigen Lösung von Soda, Potasche oder Cyankalium imprägnirt giebt, nachdem es drei Stunden der Sonne ausgesetzt wurde, an dem bestrahlten Theile mit Curcumatinctur eine gelbe, an den nicht bestrahlten Stellen dagegen eine rothe Färbung. Erhitzt man das Papier, so verkohlt sich der bestrahlte Theil sehr rasch. Nicht gestärktes Filtrirpapier giebt dieses Resultat nicht.

Ein Blatt käufliches Papier, mit Stärke geleimt und 3 Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt, röthet Lakmustinctur an der bestrahlten Stelle; das Papier wird dadurch entleimt oder es zeigt sich wenigstens die Stärke verändert, weil das Papier an der bestrahlten Stelle sogleich von Wasser durchdrungen wird.

Die Wirkung ist noch stärker, wenn das Papier mit Soda, Potasche oder Jodkalium imprägnirt ist, dagegen verändert sich ein mit Leim geleimtes Papier in der Zeit nicht durch den Lichteinfluss, während welcher sich ein mit Stärke geleimtes Papier entleimt.

Das zur Ozonbestimmung mittelst Stärke und Jodkalium präparirte Papier färbt sich, nach Cloëz, unter dem Einflusse des Lichtes, des Sauerstoffs der Luft und der Feuchtigkeit.

Das Ozonpapier von Houzeau, mit rother Lakmustinctur und Jodkaliumlösung bereitet giebt schwach befeuchtet unter einer Photographie dem Licht ausgesetzt und nachher durch Wasser gezogen, auf den vom Licht

getroffenen Stellen ein blaues Bild, während die davor geschützten roth bleiben. Diese Wirkung war ohne Zweifel Houzeau bekannt, da er empfiehlt, sein Papier dem Lichte nicht auszusetzen.

Durch das Licht färbt sich ein mit einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd imprägnirtes Papier, besonders wenn diese neutral ist, mehr oder weniger hellaschgrau, entsprechend der Befeuchtung. Das Bild wird sehr intensiv schiefergrau, wenn man das Papier mit einer nach folgender Weise bereiteten Lösung imprägnirt: 10 Theile salpetersaures Uranoxyd, 5 Th. salpetersaures Kupferoxyd und 2½ Th. gelbes Uranoxyd in 100 Th. Wasser gelöst und die Flüssigkeit erwärmt, um sie ganz neutral zu machen.

Wenn man mit dieser Lösung eine Zeichnung auf Papier macht und es ganz nass der Sonne aussetzt, so wird man unter dem Lichteinflusse sehr bald eine Färbung eintreten sehen, die merkwürdiger Weise in der Dunkelheit verschwindet, um am Lichte wieder zu erscheinen und zwar sehr oft, bis endlich dennoch ein Punkt eintritt, wo es sich nicht mehr färbt.

Damit die Färbung sehr schnell eintrete, darf das Papier nicht zu nass und nicht zu trocken sein; eine leichte Befeuchtung ist am zweckmässigsten. Die Färbung entsteht ziemlich schnell, selbst bei zerstreutem Lichte; je länger das Papier dem Lichte ausgesetzt wird, desto intensiver ist die Färbung, desto länger aber dauert es wieder, bis sie in der Dunkelheit verschwunden ist. Geschah die Aussetzung zu lange, so behält das Papier stets einen gelbgrünen Stich.

Ein Blatt käufliches Papier, mit Stärke geleimt, unter einer negativen Photographie auf Glas dem Lichte ausgesetzt und im Dunkeln durch eine ziemlich concentrirte Jodkaliumlösung gezogen, giebt ein rothbraunes Bild, welches sogleich blau wird, wenn es in Wasser getaucht wird; diese Reaction zeigt auch die schwächsten Wirkungen des Lichtes auf Stärkepapier sehr deutlich.

Man setzt ungefähr 3 Stunden ein mit Stärke geleimtes Blatt käufliches Papier dem Lichte aus und schützt zugleich einen Theil der Oberfläche durch einen Schirm.

Taucht man nach der Bestrahlung das Blatt in eine Indigoküpe, lässt es einige Minuten darin und zieht es durch Wasser, so wird es beim Herausnehmen unter dem Einfluss der Luft an den bestrahlten Theilen blau gefärbt, an den bedeckten Stellen dagegen bleibt es weiss. Taucht man ein wie vorhin behandeltes Blatt Papier statt in Indigoküpe in schwefelsaure Indiglösung, so werden die nicht bestrahlten Stellen blau und die bestrahlten bleiben weiss. Die Farbe tritt besser hervor, wenn man das Papier in der Wärme trocknet oder durch ein warmes Bad zieht.

Das Campecheholz und das Hämatoxylin färben die bestrahlte Stelle roth; das Filtrirpapier, auf dieselbe Weise behandelt, giebt kein wahrnehmbares Resultat.

Es wäre sehr wichtig, alle diese Experimente nicht nur im durchleuchteten leeren Raume, sondern auch in verschiedenen Gasen anzustellen, leider war es mir noch nicht möglich.

Vor der Hand werde ich über die Wirkung des Lichts auf mit Uransalzen imprägnirte Stoffe sprechen.

Wenn man zwei Stücke Baumwollen- oder Leinen-Gewebe mit einer Lösung von 20 p.C. imprägnirt, und das eine trocken, das andere nass, zur Hälfte dem Lichte aussetzt, während die beiden andern Hälften mit einem Schirme bedeckt sind, so findet man, dass der bestrahlte Theil, besonders der des benetzten Stückes, nach einstündiger Einwirkung sehr verändert ist. Wenn man diesen Theil im Dunkeln und an freier Luft aufbewahrt, so sieht man die Veränderung sich fortsetzen und in dem Maasse Tag für Tag zunehmen, als die erhaltene Thätigkeit andauert; wenn man ihn aber in einem verschlossenen Raume aufbewahrt, so wird er endlich vollständig verkohlt und nimmt eine sehr dunkle braune Farbe an; die durch Schirme gegen Licht geschützten Theile behalten ihre Zähigkeit.

Die Färbung, welche die mit Uransalzen imprägnirten Zeuge im Lichte annehmen, ist bei feuchten immer stärker als bei trockenen, dasselbe gilt von der Veränderung; je weniger sauer die salpetersaure Uranlösung ist, desto mehr färbt sich das Zeug und das Umgekehrte findet statt, wenn

man die Säuremenge vergrössert; die Veränderung des Stoffes steht aber immer im Verhältniss mit dem Säuregrad oder der Concentration der salpetersauren Uranlösung.

Die Veränderung der imprägnirten Zeuge hängt jedoch nicht ausschliesslich von der sauren Eigenschaft der Lösungen ab, denn mit fast neutralen Lösungen (durch Auflösen von Uranoxyd in der Wärme bis zur Sättigung erhalten) war die Veränderung fast dieselbe; sie war stärker, wenn der Stoff während der ganzen Zeit der Bestrahlung mit reinem Wasser feucht erhalten wurde.

Vergleichende Versuche mit Zeugen, die mit saurem Wasser (2 p.C. Salpetersäure) imprägnirt waren, zeigten, dass diese weniger verändert wurden als solche, welche mit neutralem salpetersauren Uranoxyd getränkt waren.

Endlich haben vergleichende Versuche auch bewiesen, dass eine zweistündige Bestrahlung eines mit reinem Wasser befeuchteten Gewebes von Baumwolle oder Leinen genügt, um eine merkliche Veränderung desselben hervorzubringen; diess geschieht noch mehr, wenn das Gewebe mit etwas Natron, Kali oder Javelle'scher Lauge imprägnirt ist; diess ist der Grund des schnellen Verderbens der Wäsche, sie würde viel länger halten, wenn man sie im Schatten oder noch besser im Dunkeln trocknen liesse.

Die folgenden Versuche zeigen, dass die Einwirkung des Lichtes bei befeuchteten Körpern schneller als bei trocknen vor sich geht. Lässt man zwei Stücke Baumwollenzeug, wovon das eine angefeuchtet, das andere trocken ist, bestrahlen und begiesst sie dann mit salpetersaurer Silberlösung, so sieht man, dass auf dem bestrahlten Theil des befeuchteten Gewebes das Silber sehr rasch reducirt wird, während auf den bestrahlten und trocknen Geweben eine sehr langsame und sehr schwache Reduction stattfindet.

Eine andere wichtige Thatsache ist, dass alle Activität, welche ein bestrahlter Körper erlangt hat, sogleich vernichtet wird, wenn man ihn zur Reduction von Gold- oder Silbersalzen anwendet. So färbt sich ein mit salpetersaurem Uran imprägnirter Stoff, wenn er nach der Be-

strahlung durch eine Gold- oder Silberlösung gezogen wird, indem er diese Metalle reducirt, verändert sich aber nicht weiter, weil er seine ganze Activität verloren hat; ein mit salpetersaurem Silber auf gleiche Weise getränkter und bestrahlter Stoff verändert sich dagegen nicht wesentlich, während sich der mit salpetersaurem Uran imprägnirte sehr rasch verändert. Diese Verschiedenheit hängt offenbar davon ab, dass der erste Stoff sofort das Silbersalz reducirt, indem er seine Activität verliert, während der zweite dieselbe behält.

Ich bemerke in dieser Beziehung, dass wenn zwei Stücke Baumwollenzeug, wovon das eine mit Indigo, das andere mit Berlinerblau gefärbt ist, an demselben Tage der Sonne ausgesetzt werden, das erstere fast nicht in seiner Farbe und im Gewebe verändert wird, während das zweite stark in jeder Hinsicht angegriffen ist; das erstere reducirt die Silbersalze beinahe nicht, das zweite dagegen sehr stark.

Ein Gewebe von ungefärbter Baumwolle wurde stärker verändert als ein mit Indigo gefärbtes und weniger als ein mit Berlinerblau gefärbtes.

Endlich habe ich bei meinen Versuchen auch gefunden, dass die verschiedenen Bodenarten fähig sind, diese Activität, welche ihnen das Licht ertheilt, in einem sehr hohen Grade anzunehmen.

So wirkt z. B. eine Erde, welche aus einem Meter Tiefe genommen wird, nicht auf das mit Chlorsilber präparirte Papier; wenn man aber auf einer Metall- oder Glasplatte einen aus dieser Erde gebildeten Brei in Form einer Schicht ausbreitet und diese nach dem Trocknen der Sonne aussetzt, während ein Theil durch einen Schirm bedeckt ist, so wirkt nun der bestrahlte Theil sehr stark auf das Chlorsilberpapier, während der mit dem Schirm bedeckt gebliebene wirkungslos darauf ist.

Alle Arten von Erde und selbst Gyps sind fähig, beim Bestrahlen eine grosse Activität anzunehmen.

Ich werde meine Versuche auf die Vegetation und das Reifen der Früchte unter dem Einflusse dieser durch

einen bestrahlten Körper angenommenen Activität ausdehnen.

Die bisherigen Versuche zeigen:

1) Dass eine Wirkung des Lichts auf organische oder unorganische Stoffe dann stattfindet, wenn sie sehr zertheilt oder in dünner Schicht demselben ausgesetzt werden.

2) Dass eine Färbung oder Reduction eines Metallsalzes nur dann eintritt, wenn dieses mit einer organischen Substanz oder einen der drei einfachen Körper, Chlor, Brom, Jod, zusammenkommt.

3) Dass die organische Substanz ebenfalls nach der Einwirkung des Lichts mit einer unorganischen in Berührung gebracht werden muss.

LXXV.

Ueber Phosphorchlorid.

(Aus d. Ber. der Berliner Akademie.)

Herr Magnus theilte in der Sitzung der Akadem. vom 28. Febr. d. J. folgende Untersuchung des Hrn. Dr. R. Weber, Hülfslehrer am königl. Gewerbe-Institut, mit:

Der fünffach Chlorphosphor, welcher durch die Untersuchungen der Hrn. Cahours und Gerhardt ein wichtiges Mittel geworden ist viele Chlorverbindungen organischer Radicale darzustellen, ist auch im Stande eine grosse Zahl anorganischer Verbindungen zu zersetzen und in Chlorverbindungen überzuführen.

Sehr viele von den in der Natur vorkommenden und künstlich erzeugten Oxyden oder deren Verbindungen, welche sehr energisch wirkenden Reagentien oft hartnäckig widerstehen lassen sich unter bestimmten Umständen durch den fünffach Chlorphosphor leicht so zersetzen, dass sie in Chlorverbindungen verwandelt werden.

Diese Zersetzung wird dadurch erreicht, dass man die Dämpfe des Chlorphosphors über das glühende Oxyd leitet. Die einfache Vorrichtung, welche hierfür angewandt

wurde, besteht in einer 7—8 Zoll langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen und knieförmig gebogen ist. Der offene Schenkel des Rohrs wird von einer passenden Drathklemme horizontal gehalten und kann an der Stelle, wo das Oxyd sich befindet, durch eine Gaslampe beliebig stark erhitzt werden. Der Chlorphosphor wird zuvor in den kürzeren zugeschmolzenen Schenkel gebracht; durch Erwärmen desselben erzeugt man, sobald das Oxyd bis zum Glühen erhitzt worden ist, einen mässig starken Dampfstrom. Die durch die Wechselwirkung erzeugten flüchtigen Producte werden zum grossen Theile in einem vorgelegten Reagensgläschen aufgefangen.

Kieselsäure im Zustande wie sie bei der Bereitung der Kieselflusssäure erhalten, oder wie dieselbe bei Analysen von Silicaten ausgeschieden wird, wurde, nachdem sie heftig geglüht worden, noch warm in das Rohr gebracht und bis zum Glühen erhitzt. Alsdann wurden die Dämpfe des Chlorphosphors darüber geleitet. Es entstanden sofort weisse Nebel, welche zu einer farblosen Flüssigkeit in dem vorgelegten Glase sich verdichteten. In kurzer Zeit erhält man eine hinreichende Menge des Destillats, während die Kieselsäure sichtlich abnimmt. Die übergegangene Flüssigkeit ist gewöhnlich durch etwas unveränderten fünffach Chlorphosphor getrübt. Mit wenig Wasser gemischt erhitzt sich dieselbe nach wenigen Augenblicken sehr stark, es entweichen saure Dämpfe und es bildet sich die für die Kieselsäure so charakteristische Gallerte, welche mit mehr Wasser in Berührung gebracht, sich nicht wieder auflöst. Mit der Isolirung des so gebildeten Chlorsiliciums ist der Verf. noch beschäftigt.

Wird statt der höchst fein zertheilten Kieselsäure Quarzpulver angewendet, so ist der Vorgang derselbe, nur erfolgt die Zersetzung wegen der kleineren Oberfläche langsamer.

Die Glasröhren widerstehen selbst in starker Glühhitze der Einwirkung des Chlorids sehr gut, bei längerer Dauer des Versuchs wird indessen der Angriff merkbar. Es finden sich dann geringe Mengen von Chlorsilici

unter den Destillationsproducten, selbst wenn Körper in die Röhre gebracht worden waren, welche keine Kieselsäure enthielten.

Unter gleichen Umständen wurden mit der Titansäure flüchtige Chlorverbindungen erhalten, welche, wenn sie mit Vorsicht in eine grössere Menge von Wasser gebracht wurden, eine Lösung von Titansäure bildeten, in der durch Kochen ein starker Niederschlag entstand.

Stark geglühte Zinnasche wird in der Glühhitze schnell zersetzt; das flüchtige Chlorid giebt sich sogleich durch den starken Dampf, der aus der Röhre strömt, zu erkennen.

Interessant ist die Zersetzung der Thonerde. Möglichst sorgfältig bereitete, scharf geglühte Thonerde von schneeweisser Farbe, wurde wie oben behandelt. Zunächst der glühenden Stelle condensirte sich eine schwer flüchtige Verbindung von Chloralumium mit Chlorphosphor. Ausser dieser Verbindung sublimirte der unveränderte Chlorphosphor mit den durch die Oxydation desselben entstandenen flüssigen Producten.

Die Verbindung von fünffach Chlorphosphor mit dem Chloraluminium ist von Hrn. Dr. Weber auch durch directe Vereinigung beider Chloride erhalten worden. Dieselbe ist fast weiss, leicht schmelzbar, und viel schwerer flüchtig als jedes der Chloride für sich. Hierauf gründet sich das Verfahren dieselbe vom Ueberschuss des Chlorphosphors zu befreien, der bei der Bereitung im Ueberschusse zugesetzt worden ist. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ihre Zusammensetzung wurde durch zwei Versuche bestimmt, welche mit einander sehr gut übereinstimmen und zu der Formel:

$$Al€l_3 + P€l_5$$

führen.

Diese Verbindung hat viel Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Chloraluminiums mit Chlorselen und Chlortellur.

Auch der Korund, späthiger von Miask, liess sich zersetzen. Das abgeschreckte Mineral wurde in einem Stahlmörser fein gepulvert. Die Zersetzung desselben erfolgte

erst bei starker Glühhitze; im Uebrigen aber waren die Erscheinungen dieselben wie bei der Thonerde.

Auch auf natürlich vorkommende Verbindungen von Oxyden ist diess Verfahren mit Erfolg angewendet worden. Viele der hierher gehörigen Mineralien werden durch andere, selbst die stärksten Reagentien nur schwer angegriffen.

Titaneisen von Egersund wird als feines Pulver durch Phosphorchlorid leicht aufgeschlossen. Bringt man den Theil der Glasröhre in welchem sich die Chloride von Eisen, Titan etc. abgesetzt haben, in eine hinreichende Menge Wasser, so erhält man eine fast klare Lösung in der durch Kochen ein starker Niederschlag entsteht.

Hierauf möchte sich vielleicht ein Verfahren gründen lassen, die Titansäure in andern Mineralien und Niederschlägen leicht aufzufinden.

Die Mineralien der Spinellgruppe werden mehr oder weniger leicht von Phosphorchlorid afficirt. Chromeisenstein von Unst wird als feines Pulver leicht angegriffen, es entweicht dabei das flüchtige Chlorid des Eisens in Verbindung mit dem fünffach Chlorphosphor.

Franklinit von Sparta in Amerika verhält sich ebenso.

Das im Stahlmörser bereitete feine Pulver klarer, röthlicher Octaëder von Spinell von Ceylon ist ebenfalls bei Glühhitze durch den Dampf des Chlorphosphors zersetzt worden; die Zersetzung erfolgt zwar nicht leicht, aber doch bildet sich bald eine hinreichende Menge des schwer flüchtigen, Chloraluminium enthaltenden, Destillats, das sich in Wasser vollständig löst und durch Ammoniak stark gefällt wird.

Bis jetzt lässt sich noch nicht entscheiden ob die Zersetzung des Chromeisensteins eine vollständige ist; die fremden Einschlüsse des Minerals, die geringe Flüchtigkeit des Chromchlorids erschweren die Entscheidung dieser Frage, mit deren sorgfältiger Prüfung der Verf. noch beschäftigt ist.

Leichter als jene Verbindungen werden einfache Oxyde aufgeschlossen, viele derselben zeigen sogar beim gelin-

den Erhitzen im Dampfe des Chlorphosphors eine lebhafte Glüherscheinung.

Ein gerades 5—6 Zoll langes unten zugeschlossenes Glasröhrchen genügt für diese Versuche. In das Rohr wird zunächst etwas Chlorphosphor gebracht, darauf das geglühte Oxyd. Mit einer kleinen Flamme erhitzt man diess und erzeugt dann Dämpfe des Chlorids. Sehr leicht und schön zeigt das Erglühen das Cadmiumoxyd, und fast ebenso die calcinirten Mangan- und Kobaltoxyde.

Ein besonders schönes Licht aber entwickelt die Magnesia. Selbst das verglimmte, unlösliche Chromoxyd erglüht stark, dabei sublimirt violettes Chlorid. Beim Eisenoxyde, das gleichfalls erglüht, tritt das gebildete Eisenchlorid in Verbindung mit fünffach Chlorphosphor.

Auch diese Verbindung ist direct durch Vereinigung beider Chloride erhalten worden; dieselbe ist braun gefärbt, leicht schmelzbar, und schwerer flüchtig als die Chloride für sich, ein Verhalten worauf sich, wie in der analogen Aluminiumverbindung, die Abscheidung des überschüssigen fünffach Chlorphosphors gründet.

Zwei übereinstimmende Analysen der Verbindung führen zu der Formel:

$$FeCl_3 + PCl_5.$$

Bei minder stabilen Sauerstoffverbindungen erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung.

Hierher gehört die Jodsäure. Ein Gemenge von arseniger Säure mit dem Chloride verwandelt sich nach kurzer Zeit, ohne äussere Erwärmung, unter starker Erhitzung in eine farblose Flüssigkeit. Arsensäure entwickelt mit dem Chloride gelinde erwärmt Chlor. Molybdänsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur gebräunt etc.

Der Einfluss des fünffach Chlorphosphors erstreckt sich auch auf viele Salze. Salpetersaures Silberoxyd wird davon zerlegt; dessgleichen chlorsaures Kali.

Ferner wirkt dasselbe bei der Glühhitze zersetzend auf den Wolfram, auf Schwerspath, phosphorsaures Natron etc.

Mit den hierher gehörigen Versuchen, sowohl die näheren Umstände der Zersetzung als auch die Zersetzungs-

producte betreffend, ist Hr. Dr. Weber noch nicht zum Abschluss gekommen.

Das Verhalten der Borsäure, womit derselbe gleichfalls beschäftigt ist, hat noch zu keinem ganz sicheren Resultate geführt, da die Schmelzbarkeit der Borsäure die Untersuchung sehr erschwert.

Die Ursache der erwähnten energischen Wirkungen des fünffach Chlorphosphors möchte wohl eine mehrfache sein. Zunächst kommt die überwiegende Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff in Betracht, ebenso die grosse Affinität des Chlors zu vielen Radicalen.

Durch diese entsteht Phosphoroxychlorid, das sich, wenigstens so weit es hat bis jetzt ermittelt werden können, stets unter den überdestillirenden Zersetzungsproducten findet. Dieser Körper entsteht nämlich auch auf directem Wege. Bloch fand schon, dass die Dämpfe des Chlorids über wasserfreie Phosphorsäure geleitet, von dieser aufgenommen wurden. Er hielt die entstandene Flüssigkeit für eine Verbindung aus gleichen Aequivalenten von Chlorid und Säure.

Der Verf. hat gefunden, dass wenn wasserfreie Phosphorsäure und Phosphorsuperchlorid im festen Zustande mit einander gemengt, und gelinde erwärmt werden, eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, deren Zusammensetzung nach zwei übereinstimmenden Analysen sehr genau mit der von Würtz aufgestellten Formel $P€l_3O_2$ des Oxychlorids übereinstimmt, welches dieser bekanntlich nach einer ganz anderen, freilich weniger directen Weise erhalten hat, wie es überhaupt auf verschiedene Weisen dargestellt werden kann. Mit Rücksicht hierauf lässt sich wohl annehmen, dass bei der Bereitung des Oxychlorids durch Destillation des Chlorphosphors mit Oxalsäure, krystallisirter Borsäure etc., zunächst aus einem Theile des Chlorphosphors durch den Einfluss des mit der Säure verbundenen Wassers Phosphorsäure gebildet wird, die sich dann mit dem übrigen Chlorid verbindet, in ähnlicher Weise wie diess auf directem Wege bei Anwendung von wasserfreier Phosphorsäure geschieht. Um mit dieser das Oxy-

chlorid zu erhalten, thut man gut einen Ueberschus derselben anzuwenden, da das überschüssige Chlorid sich leicht dem Oxychlorid beimengt.

LXXVI.
Ueber den Apatit, den Wagnerit und einige künstliche phosphorsaure Metallverbindungen.

Von

H. Sainte-Claire Deville u. H. Caron.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 25.) p. 985.)

Der Apatit ist eine bestimmte Verbindung von Chlorcalcium und Fluorcalcium mit phosphorsaurem Kalk. Wir haben ihn aufs Neue chemisch untersucht, sowie ihm analoge Verbindungen aufgesucht und sind dabei zu sehr einfachen Resultaten gelangt.

Neben den Apatit stellt sich ein anderes Mineral, der Wagnerit, eine Verbindung aus denselben oder ähnlichen Elementen in verschiedenen Verhältnissen. Der Kalk des Apatits ist im Wagnerit durch Magnesia ersetzt; ausserdem krystallisirt der Apatit in geraden hexagonalen, der Wagnerit in schiefen rhombischen Prismen. Wegen dieser Verschiedenheiten in Form und Zusammensetzung haben wir sie als die Typen zweier Gruppen angenommen, deren sämmtliche Glieder wir hier zusammenstellen. Wie man daraus ersieht ist es uns gelungen, einige neue Verbindungen künstlich darzustellen.

Apatit: $3(PO_5,3CaO)\left\{\begin{matrix}Cl\\F\end{matrix}\right\}Ca$.

		Mineralogischer Name.
Kalk-Apatit	$3(PO_5,3CaO)(ClCa)$	Apatit.
Blei-Apatit	$3(PO_5,3PbO)(ClPb)$	Pyromorphit.
Baryt-Apatit	$3(PO_5,3BaO)(ClBa)$	Künstlich dargestellte Species.
Strontian-Apatit	$3(PO_5,3SrO)(ClSr)$	Künstlich dargestellte Species.

Wagnerit: $(PO_5, 3MgO)\left\{\begin{matrix}Cl\\F\end{matrix}\right\}Mg$.

Magnesia-Wagnerit	$(PO_5, 3MgO)(ClMg)$	Wagnerit.
Kalk-Wagnerit	$(PO_5, 3CaO)(ClCa)$	Künstl. Species.
Mangan-Wagnerit	$(PO_5, 3MnO)(ClMn)$	Künstl. Species.
Eisen-Mangan-Wagnerit	$\left(PO_5, 3\left\{\begin{matrix}MnO\\FeO\end{matrix}\right\}\right)\left(Cl\left\{\begin{matrix}Mn\\Fe\end{matrix}\right\}\right)$	Eisen-apatit.

In diesen Verbindungen kann ein Theil oder selbst alles Chlor durch Fluor ersetzt sein, ohne dass sich die Krystallform im Allgemeinen ändert, wodurch zugleich die Isomorphie des Chlors mit dem Fluor sehr bestimmt nachgewiesen ist.

Man sieht, dass die Apatite solche Basen enthalten, welche bei Verbindung mit Kohlensäure rhombische Carbonate (mit Arragonitform) geben, die Basen der Wagnerite geben dagegen rhomboëdrische Carbonate (mit Kalkspathform). Der Kalk ist also ebenso wie bei der Dimorphie seines kohlensauren Salzes auch hier das vermittelnde Glied zwischen den beiden Gruppen.

Wir haben einen noch unbekannten Kalk-Wagnerit dargestellt, indem wir die Magnesia ganz oder theilweise durch Kalk und ebenso das Fluor durch Chlor ersetzten; er hat die Zusammensetzung $PO_5, 3CaO(ClCa)$ und nähert sich also der zweiten Gruppe der Chlorophosphate.

Alle Versuche mit den Arragonit-Oxyden einen Wagnerit und mit den Kalkspath-Oxyden Apatite zu erhalten, waren erfolglos, so dass man also diese zwei Abtheilungen von metallischen Carbonaten auch bei den Phosphaten wieder findet, es sind aber hier nicht nur die Krystallformen unvereinbar, sondern auch die Zusammensetzungen verschieden.

Daubreé (s. dies. Journ. LIII, 123) hat Apatit dargestellt, indem er Chlorphosphor über Kalk streichen liess; Manross (s. dies. Journ. LVIII, 55) und Briegleb (s. dies. Journ. LXVIII, 307) haben den Apatit in sehr schönen und gut ausgebildeten Formen erhalten durch Doppelzersetzung von phosphorsauren Alkalien und Chlorcalcium; Forchhammer (s. dies. Journ. LXII, 171) durch Reaction des phosphorsauren Kalks auf Chlornatrium.

Wir haben eine directere und mehr allgemeine Methode angewendet, welche sich darauf gründet, dass die Phosphate in der Rothglühhitze in den ihren Basen entsprechenden Metallchlorüren löslich sind.

Mengt man phosphorsauren Kalk der Knochen mit Chlorammonium zur Umbildung des ihn begleitenden kohlensauren Kalks in Chlorcalcium, und setzt dann einen Ueberschuss von Chlorcalcium und Fluorcalcium hinzu, so erhält man beim Schmelzen in lebhafter Rothglühhitze eine anscheinend homogene Flüssigkeit in der Apatit beim Erkalten krystallisirt. (Ganz wie der Apatit in den Laven des Vesuvs.) Man muss aber immer mit Tiegeln aus Gaskohle arbeiten, da irdene Tiegel von den Phosphaten sehr schnell angegriffen werden.

Der phosphorsaure Kalk kann durch eines der genannten phosphorsauren Salze ersetzt werden, das man darstellt durch Glühen von 1 Aeq. käuflichem phosphorsauren Ammoniak mit 3 Aeq. des Metalloxyds oder salpetersauren Salzes, welches man darstellen will. Man mischt das Salz mit dem entsprechenden Chlorür und schmilzt. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Chlorür einfach durch Waschen mit Wasser. Den Eisen-Apatit erhält man durch Behandlung von phosphorsaurem Eisenoxyd mit Manganchlorür; es entstehen Krystalle, welche öfters länger als 1 Centimeter sind.

Die genaue Bestimmung der Wagnerite ist öfters schwierig durch starke Streifung der Flächen; ferner fanden wir, dass die Phosphate Fluor mit solcher Hartnäckigkeit zurück behalten, dass man bei der Analyse ausserordentliche Vorsichtsmaassregeln anwenden muss.

Aus dem Vorkommen des Apatits auf Gängen, schloss Daubrée, dass diese Substanz aus flüchtigen Producten entstanden sei und speciell durch Reaction von Chlorphosphor auf Kalk, eine Reaction, bei welcher in der That Apatit entsteht, weil dabei Chlorcalcium und phohphorsaurer Kalk zusammen kommt; die Gegenwart des Fluors würde hiernach freilich schwer zu erklären sein. Wir haben aber eine Beobachtung gemacht, welche die Hypothese Daubrée's vollkommen bestätigt.

Die Apatite und Wagnerite, Verbindungen von absolut feuerfesten Phosphaten, sind bei wenig erhöhter Temperatur flüchtig in dem Dampf der Chlormetalle, mittelst welchen wir sie bilden. So konnten wir in der Rothgluth den Wagnerit in Dampf von Chlormagnesium destilliren, die verflüchtigten Krystalle enthielten alle Bestandtheile der ursprünglichen Substanz. Der Apatit verflüchtigt sich im Dampf von Chlorcalcium und man erhält bei Anwendung von Kohlengefässen sehr schöne Krystalle von sublimirtem Apatit. Es reihen sich diese Erscheinungen bekannten Thatsachen an, wie der Verflüchtung der Borsäure in Wasserdampf, des Schwefelbors in Schwefelwasserstoff etc.

LXXVII.

Ueber die Anwendung des phosphorsauren Manganoxyds in der Titriranalyse und der Phosphorsäure zur Mineralbestimmung.

Von

Prof. **Fr. v. Kobell.**

(A. d. Gel. Anz. d. k. bayer. Akademie).

Obwohl wir am übermangansauren Kali ein treffliches Titrirmittel für Eisenlösungen besitzen, so will ich doch auch auf das phosphorsaure Manganoxyd zu diesem Zweck aufmerksam machen, weil seine Bereitung höchst einfach ist, dabei kein für die Analyse nachtheiliger Fehler vorkommen kann und in der Anwendung keinerlei Wechsel der Erscheinungen eintritt, ob man die Lösung mehr oder weniger verdünnt anwenden mag. Der Moment wo die Oxydation des Eisens zu $\dddot{F}e$ oder die Bildung des entsprechenden Chlorids beendigt ist, wird immer durch eine schöne Rosenfarbe der Flüssigkeit angezeigt, welche sich nicht verändert und wobei die Flüssigkeit jederzeit klar

bleibt. Da man zur Lösung der Eisenverbindung ebenso die Phosphorsäure als die Salzsäure anwenden kann, so fällt dann auch alle Gelegenheit zu einer Chlorentwicklung weg.

Die oxydirende Wirkung des übermangansauren Kalis verhält sich allerdings gegen die des phosphorsauren Manganoxyds wie 3 : 1, gleichwohl macht das in der Anwendung keinen so erheblichen Unterschied, weil man das phosphorsaure Manganoxyd concentrirt anwenden kann, was beim Chamäleon nicht gut angeht.

Um die Verbindung zu bereiten, hat man nur fein geriebenen Pyrolusit mit concentrirter Phosphorsäure in einer Porcellan- oder Platinschaale im Sandbad bei starker Hitze einzukochen bis die Masse syrupartig wird und eine schöne tief violblaue Farbe annimmt. Dann nimmt man die Schaale vom Feuer, lässt sie gehörig erkalten und verdünnt den Syrup mit Wasser, giesst ab oder filtrirt. Will man die Lösung concentrirt anwenden, so muss es bald geschehen, denn nach einigen Tagen trübt sie sich und nimmt eine schmutzig carmesinrothe Farbe an, durch Einkochen bis zur Syrupdicke kann man sie wieder violblau und klar erhalten. Verdünnt man die Lösung aber mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser, so hält sie sich ähnlich wie Chamäleon und wird vor dem Gebrauch wie dieses mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol etc. von bekanntem Gehalt titrirt. Wenn bei Ueberschuss von Pyrolusitpulver die Lösung über den Punkt wo die schöne blaue Farbe eintritt erhitzt wird, so bildet sich ein basisches Salz, welches in Wasser nur wenig mit blass rosenrother Farbe löslich ist, durch Zusatz von Phosphorsäure giebt es beim Erhitzen wieder die violette Flüssigkeit. Es liegt nahe, von dieser Verbindung auch zur Manganbestimmung für $\dddot{\overline{\mathrm{M}}}\mathrm{n}$ und $\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ selbst Gebrauch zu machen und hat man dazu nur 0,3—0,5 Grm. der Probe in concentrirter Phosphorsäure auf die erwähnte Art aufzulösen, wobei fleissiges Umrühren zu empfehlen, weil sonst das Pulver gern zusammenbackt. Die gewöhnlichen Manganerze werden, wenn man das Erhitzen nicht zu lange fortsetzt, ohne

Aenderung des Oxydationszustandes, wie schon Barreswil beobachtete, aufgelöst, mit Ausnahme des Manganhyperoxyds, welches Sauerstoff entwickelt und als Oxyd in die Lösung geht. Man titrirt dann die Lösung mit bekannter Eisenlösung. Ich löste gewöhnlich 2 Grm. Eisendrath (Klaviersaiten) in Salzsäure auf (zuletzt etwas Zink dazu) und verdünnte die Lösung so, dass sie 125 C.C. betrug, so dass 1 C.C. davon 0,016 Eisen enthielt. Es entsprechen 7 Gewichtstheile Eisen 9,9 Manganoxyd oder 10,9 Manganhyperoxyd. — Dabei muss man den Oxydationszustand der Probe kennen, wie es der Fall ist bei reinem Material von Pyrolusit, Manganit, Hausmannit etc. Von einem reinen Pyrolusit von Ilefeld erhielt ich 95,61 p.C. $\ddot{Mn}$ (Turner fand 95,81), von einem Hausmannit 68 p.C. $\ddot{\overline{Mn}}$.

Für die technische Analyse, wo das Material meistens ein Gemenge ist von Pyrolusit und Manganit (oxydulhaltige Erze kommen dabei selten vor), wäre das beschriebene Verfahren nur anwendbar, wenn man noch einen Glühversuch mit der Probe verbände, welcher es möglich macht den Sauerstoff kennen zu lernen, hier sind daher andere Methoden, wo dieser Versuch wegfällt, vorzuziehen. Es ist gleichwohl vielleicht nicht ohne Interesse, wenn ich angebe wie man mit dem gefundenen Gehalt an Mangan und Sauerstoff die Mengung der Probe an $\ddot{\overline{Mn}}$ und $\ddot{Mn}$, reducirt auf $\dot{Mn}$ und $\ddot{Mn}$ finden kann.

Prof. Steinheil hatte die Güte nach meinen Angaben dafür nachstehende Formel zu berechnen.

Es sei der Mangangehalt $= a$
Der gesammte Sauerstoff $= b$
Die Zahl der Atome von $\dot{Mn} = x$
Die Zahl der Atome von $\ddot{Mn} = y$

$$\text{so ist } x = 2a - b$$
$$y = b - a.$$

Es sei z. B. der Mangangehalt gefunden $= 36{,}225$, der Sauerstoff $= 19{,}5$ (dieser componirt aus dem Sauer-

stoff welcher dem Mangan als Mn_3O_4 zukommt und dem durch den Glühverlust bekannten).

Dividirt man die 36,225 durch das Atomgewicht des Mangans 3,45, so erhält man 10,5 Atomgewichte Mangan = a; der Sauerstoff 19,5 = b.

Es ist dann

$$x = 21{,}0 - 19{,}5 = 1{,}5 \text{ Atg. } \dot{Mn}$$
$$y = 19{,}5 - 10{,}5 = 9 \text{ Atg. } \ddot{Mn}$$

oder obiger Mangangehalt entspricht einem Gemenge von 6,675 Gewichtstheilen $\dot{Mn}$ und 49,05 Gewichtstheilen $\ddot{Mn}$.

Wenn sich die Oxyde des Eisens und Mangans welche in den Silicaten vorkommen in der Phosphorsäure auch bei längerem Schmelzen unverändert erhielten, so wäre das Bestimmen wenigstens der Eisenoxyde in solchen Verbindungen, die gewöhnlich aufgeschlossen werden müssen, sehr einfach, da die Phosphorsäure fast alle im Schmelzflusse auflöst und die beim Verdünnen sich ausscheidende Kieselerde kein Hinderniss für das Titriren ist. Ich habe mich aber überzeugt, dass bei Silicaten wo diese Auflösung nicht ganz leicht stattfindet, z. B. beim Arfvedsonit, ein beträchtlicher Theil des Eisenoxyduls (trotz aller Vorsicht) in Oxyd umgewandelt wird.

Wenn Eisenoxydul und Manganoxyd zusammen vorkommen, so findet beim Auflösen bekanntlich eine Zersetzung statt, indem sich das Manganoxyd in Oxydul verwandelt und Sauerstoff an das Eisenoxydul abgiebt. Hier kann also aus der Farbe der phosphorsauren Lösung nicht auf den Oxydationszustand des Mangans mit Sicherheit geschlossen werden.

Die Phosphorsäure ist zur Charakteristik mancher Mineralspecies ein treffliches Reagens wegen der farbigen Verbindungen die sie öfters bildet. Die Charakteristik des Verhaltens mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre beruht zwar auch zum Theil darauf; mit den Lösungen auf nassem Wege lassen sich aber weit mehr Versuche anstellen als mit dem Schmelzflusse. Ich will daher einige solche Reactionen anführen, welche die Mineralogen interessiren können, um so mehr als auch die Mohs'sche Schule end-

lich angefangen hat nach dergleichen Kennzeichen zu greifen, weil sie eben gar zu brauchbar sind. Diese Schule betreffend hat wohl kaum eine andere Wissenschaft ein solches Beispiel von Anhänglichkeit der Schüler an die Lehren nnd Vorschriften des Meisters aufzuweisen und liegt ein neuer Beleg dafür vor an dem Versuch des verdienten Prof. Zippe, die sogenannten chemischen Kennzeichen wenigstens theilweise für naturhistorische in Mohs'schen Sinne zu erklären und unbeschadet des naturhistorischen Systems der Wissenschaft zu gewinnen und einzuverleiben. In seinem Buche „die Charakteristik des naturhistorischen Mineralsystems“ (1858) erweitert er den Mohs'schen Begriff der naturhistorischen Eigenschaften, indem er sagt: „Jede Eigenschaft die an irgend einem Mineral in seinem ursprünglichen Zustande erkannt und wahrgenommen werden kann, ohne dass durch deren Betrachtung und Untersuchung das Mineral Veränderungen unterworfen wird, zu deren Hervorrufung Kenntnisse einer andern Wissenschaft vorausgesetzt werden, ist eine naturhistorische Eigenschaft.“

An einer andern Stelle heisst es „die Mineralogie betrachtet an einer Mineralsubstanz zunächst die Fähigkeit eine Veränderung einzugehen oder ihr zu widerstehen; diese Fähigkeit ist jedenfalls eine ursprüngliche Eigenschaft, welche das Mineral in seinem unveränderten Zustande besitzt; es ist mithin auch eine naturhistorische, denn nicht die Eigenschaften des veränderten Körpers, sondern die Fähigkeit seine ursprünglichen Eigenschaften zu verändern, ist es, welche hier in Betracht kommt. Dass man zugleich dabei die Art der Veränderung und die dabei vorkommenden Erscheinungen ins Auge fasst, ändert an diesem Begriffe nichts, so lange man sich nicht auf Erklärungen und Folgerungen aus demselben einlässt, welche den Zwecken der reinen Naturgeschichte fremd sind.“

Man sieht welche Anstrengung hier gemacht wird, dem Meister treu zu bleiben, während man sich doch durch die klarste Ueberzeugung gedrungen fühlt, ihm untreu werden zu müssen. Es gehört gewiss zur Aufgabe

des Mineralogen die Kennzeichenlehre möglichst zu erweitern und zu vervollkommnen, wenn nun Kennzeichen als naturhistorische erklärt werden, wie sie durch Behandlung der Mineralien in der Wärme oder mit Säuren sich ergeben, so wird damit einem Mohs'schen Mineralogen auch die Verpflichtung auferlegt, für die Erweiterung dieser Kennzeichen zu sorgen, das wird er aber nur durch chemische Experimente erreichen können und es wird ihm als einem Forscher der Wissenschaft nicht fremd bleiben sollen, *warum* der Kalkstein mit Salzsäure braust, denn danach frägt jeder Laie, und so bei allen ähnlichen Erscheinungen. Wo von der Bestimmung des Wassers bei Hydraten die Rede ist, sagt der Verfasser:

„Dabei liegt es so nahe auch die Menge des Wassers durch Gewichtsbestimmung des Minerals vor und nach dem Glühen zu erfahren und auch diese als ein Merkmal zu betrachten, welches in einigen Fällen sehr wohl gebraucht werden könnte; allein die Beurtheilung dieser Fälle setzt Bekanntschaft mit der chemischen Zusammensetzung des Minerals voraus und die quantitative Bestimmung von Bestandtheilen gehört nicht mehr ins Gebiet der Naturgeschichte.“ — Wenn eine qualitative chemische Bestimmung erlaubt ist, warum nicht auch eine quantitative, hängt ja die Qualität oft genug von der Quantität der einflusshabenden Mischungstheile ab; die Furcht das chemische Gebiet zu betreten ist der einzige Abhaltungsgrund, dieses Gebiet ist aber doch schon betreten und wie der Verf. selbst anführt, war die Aehnlichkeit der chemischen Constitution auch bei Mohs schon der *verborgene* Leitfaden für die Bildung der höheren Abtheilungen seines Systems.

Warum solchen Leitfaden verbergen?

Mir scheint, und ich habe es oft genug ausgesprochen, der Naturforscher, welcher sich mit den Mineralien beschäftigt, habe aus allen Naturwissenschaften die Mittel sich zu holen, welche ihm über das Wesen eines Minerals irgend Aufschluss geben können, er habe es nach allen seinen Eigenschaften, Beziehungen und Verwandtschaften zu studiren, vor allem aber dabei zu berücksichtigen, was

zur Bestimmung der Species am tauglichsten sei, was sie am sichersten in allen ihren Varietäten erkennen und unterscheiden lasse. Letzteres betreffend steht die Chemie oben an. Dabei wird ebensowenig verlangt, dass der Mineralog das ganze Gebiet der Chemie und Physik umfasse, als man verlangt, dass er ein vollendeter Mathematiker sei, auch hat die Mineralogie die Principien der Chemie und Physik ebensowenig zu lehren als die der Mathematik, aber immerhin hat sie ihren Schülern auszusprechen, dass sie deren für die wissenschaftliche Kenntniss und Bestimmung der Mineralien bedürfen und sich erwerben müssen.

Doch, ich bin von meinem Gegenstande abgekommen und kehre wieder dahin zurück, die chemischen oder bezüglich auch naturhistorischen Kennzeichen anzugeben, welche die Phosphorsäure zur Mineralbestimmung darbietet.

Aus dem Vorhergehenden ist schon ersichtlich, dass die Phosphorsäure alle *Manganerze* und *manganhaltigen Verbindungen* charakterisirt, denn alle geben mit ihr bis zur Syrupdicke eingekocht unmittelbar oder auf Zusatz von Salpetersäure die violette Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Eisenvitriol schnell gebleicht wird.

Unmittelbar geben beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure die violette Flüssigkeit, enthalten also das Mangan ganz oder zum Theil als $\dddot{\bar{Mn}}$ oder $\ddot{Mn}$:

Pyrolusit.	*Franklinit.*
Manganit.	*Asbolan.*
Psilomelan.	*Crednerit.*
Hausmannit.	*Manganepidot.*
Braunit.	

Es geben wie die vorigen behandelt unmittelbar keine violette Flüssigkeit, wohl aber wenn dem noch warmem Syrup Salpetersäure zugesetzt wird oder beim Umrühren mit einem in concentrirte Salpetersäure getauchten Glasstab:

Dialogit und alle *manganhaltigen Siderite*, Dolomite und ähnlichen Carbonate.

Rhodonit.	*Pyrosmalith.*
Tephroit.	*Troostit.*
Payesbergit.	*Niobit.*
Stratopäit.	*Wolfram.*
Triplit.	*Spessartin* und manganhaltige Almandine.
Zwieselit.	
Huraulit.	*Zinkit.*
Bustamit.	*Helvin.*
Triphylin.	*Karpholith* *).

Diese Mineralien enhalten das Mangan als $\dot{Mn}$ oder es ist der Fall dass $\dddot{\overline{Mn}}$ und $\dot{Fe}$ vorhanden die sich beim Auflösen zu $\dddot{\overline{Fe}}$ und $\dot{Mn}$ zersetzen. So scheint es beim Stratopäit und auch beim Zinkit der Fall zu sein.

Das Schwefelmangan im *Alabandin* und *Hauerit* muss mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Salpetersäure eingekocht werden um die violette Flüssigkeit zu erhalten.

Wenn neben Manganoxyd oder Oxydul noch ein anderes färbendes Oxyd vorhanden, so können zuweilen beide erkannt werden. So beim *Wolfram* und *Asbolan*. Wolfram giebt nämlich bis zum anfangenden Verflüchtigen der Phosphorsäure mit dieser erhitzt einen dunkelblauen Syrup, dessen Farbe von blauem Wolframoxyd herrührt. Wenn man nun Salpetersäure zusetzt, so wird diese Farbe zersetzt, dafür aber die violette des phosphorsauren Manganoxyds hervorgerufen.

Asbolan giebt unmittelbar die Manganfarbe, wenn man diese durch Eisenvitriol wegnimmt, so kommt die rosenrothe des Kobalts zum Vorschein.

Eine mit Manganoxyd gemengte Kupferlasur gab eine violette Lösung; nachdem diese Farbe durch Eisenvitriol getilgt war, erschien die lichte himmelblaue des sauren phosphorsauren Kupferoxyds.

Scheelit giebt, bis zum anfangenden Verflüchtigen der Phosphorsäure mit dieser eingekocht, beim Erkalten eine

---

*) Die bisher angenommene Formel $\dddot{\overline{Mn}}$ kann daher nicht richtig sein.

schön blaue Masse, die in Wasser gelöst die Farbe verliert. Wird aber dann Eisenpulver zugesetzt (*limatura ferri* der Apotheker) und die Flüssigkeit damit geschüttelt, so färbt sie sich wieder sehr schön blau.

Stoltzit giebt eine farblose Lösung, welche mit Eisenpulver eine blasse Rosenfarbe annimmt, die beim Filtriren erst deutlich sichtbar wird.

Krokoït giebt anfangs eine tief orangegelbe Flüssigkeit, bei weiterem Schmelzen eine smaragdgrüne Lösung, die mit Wasser verdünnt die Farbe behält.

Dechenit (Aräoxen) giebt keine smaragdgrüne Flüssigkeit, sondern eine bräunlichgelbe, beim Erkalten grünlichgelbe, welche mit Wasser verdünnt gelblich erscheint. Diese mit Eisenpulver geschüttelt färbt sich grün.

Chromit giebt beim Zusammenschmelzen mit der Säure eine chromgrüne Lösung, ähnlich doch schwächer gefärbt der *Pyrop*, dessen Lösung beim Verdünnen mit Wasser gelatinirt.

Titaneisen (Menakan, Kibdelophan etc.) giebt mit Phosphorsäure eine bräunliche Lösung, die mit Eisenpulver geschüttelt nach und nach violett wird, was beim Filtriren deutlich zu sehen.

Nasturan (Uranpecherz) giebt eine smaragdgrüne Lösung, ebenso *Chalkolith*.

Wulfenit giebt eine blassgrünliche Lösung, die sich stark mit Wasser verdünnt trübt. Schüttelt man diese trübe Flüssigkeit mit Eisenpulver, so färbt sie sich schön blau.

Alle *Eisenoxydul-Verbindungen* geben Lösungen, worin das Eisenoxydul dadurch erkannt wird, dass durch sie die violette Farbe des phosphorsauren Manganoxyds getilgt wird. So der *Siderit*, *Magnetit*, *Triphylin*, *Amphibol*, *Augit*, *Chlorit*, *Almandin* etc.

Die Phosphorsäure dient auch zur Erkennung der *Silicate* von welchen die meisten beim Schmelzen mit einem Ueberschuss dieser Säure aufgelöst werden. Wird das Glas in der Wärme in Wasser gelöst, wobei ein Umrühren der zähen Masse nöthig, so zeigen sie die Eigenschaft des Gelatinirens. Manche dieser Silicate können

auch durch die leichtere oder schwerere Zersetzbarkeit unterschieden werden, so *Biotit* und *Muskovit*, wovon sich der erstere leicht zersetzt. Es können auch diejenigen Silicate, welche ausser Thonerde und etwa Alkalien keine Metalloxyde und alkalischen Erden enthalten, von denen die dergleichen enthalten unterschieden werden, denn nach Abscheidung der Kieselerde geben jene mit Kalilauge ein in Ueberschuss vollkommen lösliches Präcipitat, da Thonerdephosphat in Kali löslich, während diese ein im Ueberschuss von Kali unlösliches Präcipitat geben.

Korund und die Aluminate, *Spinell*, *Gahnit* etc. die *Carbonate*, *Phosphate*, *Fluoride*, werden von der Phosphorsäure beim Schmelzen vollständig gelöst, die Sulfate, Baryt, Cölestin, Gyps, geben ein Glas, welches beim Lösen in Wasser sich zersetzt und die Verbindung wieder grossentheils ausfällt.

Man bedient sich zu diesen Versuchen am besten einer Platinschaale, doch kann man auch Porcellanschaalen anwenden, die allerdings nach und nach angegriffen werden, doch ohne merklichen Einfluss auf die Reaction.

LXXVIII.

Unvollkommenheit der Trennung kleiner Kalkerdemengen von Magnesia mittelst oxalsauren Ammoniaks. — Methode zur schärferen Trennung beider Erden in diesem Falle. — Atomgewicht der Magnesia. — Zusammensetzung der Magnesite von Snarum und von Frankenstein.

Von

Prof. Th. Scheerer.

(A. d. Nachrichten von der G. A. Universität und der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 28. März. No. 7. 1859.)

Die bekannte Methode zur Trennung der Kalkerde von Magnesia mittelst oxalsauren Ammoniaks giebt keine

genauen Resultate, wenn verhältnissmässig sehr kleine Kalkerdemengen von Magnesia abgeschieden werden sollen. Löst man Magnesia nebst 1 p.C. Kalkerde in Salzsäure, so bringt oxalsaures Ammoniak in dieser, auf bekannte Art vorbereiteten Solution keine Spur eines Niederschlags hervor. Macht man den Versuch mit derselben Kalkerdemenge und derselben Quantität der Flüssigkeit aber ohne Magnesia, so entsteht beim Hinzufügen von oxalsaurem Ammoniak der Niederschlag sogleich, zum Beweise, dass eine verhältnissmässig grosse Menge von Magnesiasalz die Abscheidung kleiner Mengen oxalsaurer Kalkerde beeinträchtigt. Selbst wenn einige Procent Kalkerde in der Magnesia vorhanden sind, wird die Entstehung des Niederschlags, wenn auch nicht ganz verhindert, doch sehr verzögert, und nach mehreren Stunden hat sich noch nicht die ganze Menge der Kalkerde als oxalsaures Salz abgeschieden; um so weniger, je mehr freies Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden und je verdünnter dieselbe ist. Beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks setzt sich ein pulverförmig krystallinischer Niederschlag fest an den Boden und die Wände des Glases. Derselbe ist aber nicht reine oxalsaure Kalkerde, sondern enthält zugleich mehr oder weniger oxalsaure Magnesia; und trotz dem befinden sich in der darüber stehenden Flüssigkeit noch kleine Mengen von Kalkerde gelöst.

Die Trennung beider Erden in solchen Fällen gelingt dagegen sehr gut durch Verwandlung derselben in neutrale schwefelsaure Salze, Auflösen der Masse in Wasser und vorsichtiges Hinzufügen von Alkohol unter stetem Umrühren, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden hat sich alle Kalkerde als Gyps abgeschieden, den man filtrirt und mit Alkohol, der ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, auswäscht. Eine ähnliche Methode zur Trennung der Kalkerde von Magnesia hat bereits H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie angegeben; doch war es nicht bekannt, dass dieselbe im gedachten Falle die einzig anwendbare ist, oder doch jedenfalls den Vorzug vor der, bis jetzt als beste Methode angesehenen

Trennung mittelst oxalsauren Ammoniaks verdient. Es gehört einige Uebung dazu, um sehr kleine Mengen von schwefelsaurer Kalkerde auf die gedachte Art abzuscheiden. Als Anhalten hierbei kann noch dienen, dass der Gyps ein *körnig* krystallinisches Pulver bildet, während die schwefelsaure Talkerde, beim Zusatze einer etwas zu grossen Menge Alkohol, in zarten *nadelförmigen* Krystallen präcipitirt wird. Ueberdiess kommt es auch nicht darauf an, dass sich neben dem Gyps *keine* schwefelsaure Talkerde abscheide, sondern nur *keine zu grosse Quantität;* denn das Gemenge beider Salze wird später in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Ammoniak versetzt und die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Selbst wenn sich zehnmal so viel schwefelsaure Magnesia als Gyps abgesetzt hätte, erreicht man hierdurch noch ein hinreichend genaues Resultat. Handelt es sich aber um die grösste Genauigkeit, so kann man das abfiltrirte Gemenge von schwefelsaurer Magnesia und Gyps, nach dem Auflösen in Wasser, einer zweiten Präcipitation durch Alkohol unterwerfen und dann erst zur Fällung der Kalkerde mittelst oxalsauren Ammoniaks schreiten. Auch kann man die in zu grosser Menge abgeschiedene schwefelsaure Magnesia, durch tropfenweis und unter stetem Umrühren zur alkoholischen Flüssigkeit gesetztes Wasser, theilweise wieder auflösen.

Auf solche Weise ist es mir gelungen, in Körpern, welche für völlig frei von Kalkerde gehalten wurden — weil durch das gewöhnliche Verfahren keine Kalkerde darin gefunden worden war — kleine Mengen davon nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. So z. B. enthält:

Magnesit von Snarum (in verschiedenen Stücken)*)	0,54 — 0,32	p.C.
Magnesit von Frankenstein	0,27 — 0,18	„
Serpentin von Snarum	0,27 — 0,12	„
Magnesia alba	0,24 — 0,10	„

*) Es giebt auch Stücke, die mehr als 1 p.C. ja mehr als 1,5 p.C. Kalkerde enthalten. Diese tragen aber stets unverkennbare Spuren der Verwitterung an sich, und die grösste Menge dieses Kalkgehaltes ist als kohlensaure Kalkerde mechanisch beigemengt.

Das Uebersehen kleiner Kalkerdemengen in der Magnesia ist ein Fehler, der wahrscheinlich — mehr oder weniger — manchen der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen der Magnesia adhärirt; so auch den von Marchand und mir (dies. Journ. L, 385) angestellten. Bei 3 Versuchen mit Magnesit von Snarum fanden wir das Atomgewicht der $\dot{M}g$ = 250,70—250,88, und bei 15 Versuchen mit Magnesit von Frankenstein = 250,34—250,60. Bringt man den eben angegebenen kleinen Kalkerdegehalt dieser Magnesite in Rechnung (1 p.C. $\dot{C}a$ im Magnesit, $\dot{M}g\ddot{C}$, erhöht das Atomgewicht der $\dot{M}g$ um 2,1), so findet man das Atomgewicht Magnesia eher noch etwas unter als über 250 und jedenfalls so äusserst nahe = 250, dass es eine allzugrosse Scrupulosität sein würde, dieser Zahl irgend etwas von ihrer Einfachheit und Rundheit zu nehmen.

Zufolge dieser, sowie Marchand's und meiner früheren Untersuchungen der Snarumer und Frankensteiner Magnesite, haben diese Mineralien folgende Zusammensetzung:

	Magnesit v. Snarum (krystallisirt.)	Magnesit v. Frankenstein (amorph.)
Kohlensäure	52,131	52,338
Magnesia	46,663	47,437
Eisenoxydul	0,776	—
Kalkerde	0,430	0,225
	100,000	100,000

Die sehr geringen mechanischen Beimengungen (beim Snarumer Magnesit 0,005—0,1405 p.C. Kieselsäure, und beim Frankensteiner Magnesit 0,048 p.C. Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Phosphorsäure) wurden hierbei in Abzug gebracht.

LXXIX.

Notizen.

Von

R. Th. Simmler.

I. Nachtrag zum Stachelberger Mineralwasser.

Geochemische Studien veranlassten mich, die zwar etwas ältern aber immer noch mit dem höchsten Interesse zu lesenden Schriften eines H. de Saussure und G. Ebel, über die Alpen, zur Hand zu nehmen. — Bei ersterm fand ich eine Abhandlung über das *Schwefelwasser von Etrembrères* am Fusse des Mont Salère bei Genf*). Ich konnte nicht umhin, die Genauigkeit und Sorgfalt zu bewundern, mit welcher der berühmte Alpenforscher die Eigenschaften und Verhältnisse dieses Mineralwassers beschrieb, besonders auch diejenigen, welche ich unter dem Titel „physikalisch-chemische Phänomenologie" zusammenzufassen pflege**). Es liess sich daraus sofort erkennen, dass die Quelle von Etrembrères die grösste Aehnlichkeit mit derjenigen bei Stachelberg haben müsse und also zu denjenigen sogenannten Schwefelquellen gehöre, die man „Heparwasser" nennen kann.

Der vielseitig gelehrte Physiognost hatte auch eine quantitative chemische Analyse (An. 1779) unternommen, deren Resultate indess, wie begreiflich, nur noch qualitativen Werth haben.

Gerade wie ich, beim Stachelberger Wasser, so beobachtete Saussure an den Glaswänden der Flasche, in denen das Wasser von Etrembrères aufbewahrt worden war, eine körnige Krystallisation, die er als Kalkspath erkannte, und vergass nicht, auf diese geochemisch interessante Erscheinung besonders aufmerksam zu machen. (S. 240.)

*) Reisen durch die Alpen 1781. I. Thl. p. 228 ff.

**) Vergl. dies. Journ. LXXI, 13.

Mir ist keine neuere Analyse der Etrembrèresquelle bekannt, vielleicht unternimmt es ein Genfer Chemiker im Interesse der Wissenschaft, eine solche wieder auszuführen.

Als ich meine vergleichenden Tabellen einiger Schwefelwasser entwarf*), war es hauptsächlich auch meine Absicht, durch Combination der physikalischen, geologischen und chemischen Verhältnisse zu Folgerungen allgemeinen Charakters zu gelangen. Schon damals sah ich, wie sich die Schwefelquellen der Schweiz meistentheils an das Kalksteingebirge halten; als ich aber die topographischen Positionen einer grösseren Anzahl aufsuchte, da fiel es mir auf, wie sie alle in einer Orientirung sich neben und hinter einander reihten. Sie streichen durch die ganze Schweiz im Allgemeinen SW—NO. Diess konnte nicht wohl Zufall sein. Auf einer Keller'schen Reisekarte hätte man die Ursache des Erscheinens nicht so leicht erkannt; sie springt aber sofort in die Augen, sowie man die topographische Schweizerkarte von Ziegler oder noch besser die darauf basirte geologische Karte von Studer und Escher v. d. Linth zur Hand nimmt. Der Jura wie die nördlichen Kalkalpen zeigen von Genf aus bis tief nach Deutschland herein eine NO-Direction. Ich war noch nicht so sehr mit der vaterländischen Geologie vertraut, um mich sofort zu erinnern, dass sich von Genf aus in derselben Richtung, wenn auch mit Unterbrüchen, Gypslager vorfinden. Auf diese Thatsache bin ich erst zufällig durch Ebel**) wieder aufmerksam geworden, und man findet an der citirten Stelle seines Werkes den natürlichen Zusammenhang des Gypses mit dem Schwefel und den Schwefelquellen bereits aufs Deutlichste hervorgehoben. Auf der geologischen Schweizerkarte sieht man von Genf bis Vorarlberg Gyps überall in den Kalk- und Molassealpen verzeichnet. Es zeigt sich unweit Etrembrères bei *Bernex*, *Bex*, *Lavey*, *Schwarzsee*, *Gurnigel*, bei den Schwefelquellen am *Thunersee*, am *Mythen*, bei *Iberg* in Schwyz, am *Weiss-*

*) Dies. Journ. LXXII, 458.

**) Ebel: Ueber den Bau der Erdrinde in dem Alpengebirge. 1808. Bd. I. p. 343 ff.

meil im St. Glarus. — Sonderbar wäre es daher, wenn die Stachelberger Mineralquelle, die mitten in dieser Gypsrichtung liegt, nicht demselben Bildungsgesetze wie die oben genannten Schwefelquellen folgen sollte. Man hat allerdings den Gyps hier nicht zu Tage getroffen, wie an der Weissmeil, aber ich stehe jetzt nicht mehr an, die Mineralquellen eben als die losen Schwätzer zu betrachten, die uns die Geheimnisse aus dem Schooss der Berge verrathen.

Als Bestätigung zu dem eben Gesagten dient noch die Bemerkung, dass auch der *Verrucano* (Serufschiefer) direct über der Quelle nicht beobachtet worden, obschon man ihn in geringer Entfernung davon nach N. und S. streichend verfolgen kann. Die Stachelberger Quelle löst Spuren von Kupfer, und ich habe p. 37 meiner ersten Abhandlung erwähnt, dass dasselbe aus den rothen Serufschiefern kommen möchte, ohne indess einen analytischen Nachweis gegeben zu haben. Seither verwandte ich 150 Grm. dieses Gesteins von Murg, um Kupfer darin aufzusuchen, und in der That erhielt ich wägbare Mengen von Kupferoxyd, im Minimum 0,0654 Grm. = 0,535 p. M. Wir dürfen also auch den Verrucano als im Innern des Gebirges über Stachelberg durchstreichend annehmen, so wie ich ihn als Etage 2 im Profil p. 35 bereits angedeutet habe, zwischen diesem und NS. ist alsdann der Gyps einzuzeichnen, wahrscheinlich als eine parallel streichende Lage; denn noch bei Luchsingen quillt ein bisher wenig beachtetes Schwefelwasser.

II. Künstlicher Anhydrit auf pyrochemischem Wege.

Die künstliche Krystallisation des Anhydrit beobachtete ich gelegentlich im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium, als man einen der Praktikanten den Versuch machen liess, den Lepidolith, zum Zweck der Lithiondarstellung, nach der Vorschrift Ritter v. Hauer's*) durch Glühen mit gebranntem Gyps aufzuschliessen.

*) Dies. Journ. LXVIII, 310.

Die Masse zeigt sich nach dem Erkalten als ein blasiges weisses Schmelzproduct, wachsglänzend und sehr hart. Sofort fielen mir eine Menge grauer bis röthlicher strahliger Krystallblätter auf, die in mehrere Lamellen geschichtet in der weissen fast porcellanartigen Masse (der Hauptsache nach schwefelsaurer und kieselsaurer Kalk) zerstreut eingebettet waren, oder in äusserst feinen glimmerartigen Blättchen die oft 5—6 Linien grossen Blasenräume durchspannten. Allein auch mehr ellipsoidische oder rundliche Formen zeigten sich in der Schmelzmasse, und bei genauerer Betrachtung unter der Lupe liessen sich sehr deutlich zahlreiche Krystallflächen unterscheiden. Um eine weitläufige Beschreibung zu ersparen erwähne ich, dass diese Krystalle die Formen zeigten, die wir S. 265 in den Elementen der Mineralogie von Naumann 1850 oder auch S. 146 des Lehrbuches der Oryktognosie von R. Blum 1854 abgebildet sehen. Sowohl die gut ausgebildeten Krystalle wie die Lamellen charakterisiren sich durch die drei senkrecht aufeinanderstehenden Blätterdurchgänge.

Die glimmerartigen, die Blasenräume durchspannenden durchsichtigen Blättchen, die unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte gefärbt erschienen, wurden, da sie vollkommen frei von der umgebenden Schmelzmasse loszutrennen waren, einer qualitativen Analyse unterworfen. Was schon die krystallographische Untersuchung voraussagte, bestätigte das chemische Experiment. Die durchsichtigen Blättchen, Lamellen, und die rhombisch-prismatischen Krystalle waren also *wasserfreier schwefelsaurer Kalk* d. i. *Anhydrit*. Es sollte nun auch absichtlich probirt werden, was zufällig gelungen war.

Indem ich an das merkwürdig constante Zusammenvorkommen von Steinsalz und Gyps in der Natur dachte, mischte ich 5 Loth wasserfreien schwefelsauren Kalk als feinstes Pulver mit 16 Loth Kochsalz in einem hessischen Tiegel. Nach dem Schmelzen und langsamen Erkalten fand ich aber beim Zerschlagen des Tiegels meine Erwartungen nicht erfüllt. Die Masse hatte wohl ein krystallinisches Ansehen, zeigte in Höhlen hie und da opake

Krystalldrusen, in Wasser geworfen zerfiel sie aber zu einem weissen Pulver, ohne dass darin verschiedene Krystalle zu finden gewesen wären. — Da der Lithionglimmer ein Silicat ist, so kam mir der Gedanke derselben Mischung etwas Kieselerde zuzufügen, um ein zäherfliessendes Involvens zu bekommen. — Es wurde daher der grösste Theil des erhaltenen Schmelzproducts wieder gepulvert, noch 10 Loth gebrannter Gyps und 2 Loth Kieselerde (bei der Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten) zugefügt, gut gemengt und zum zweiten Mal in einem hessischen Tiegel 4 Stunden lang heftiger Rothgluth ausgesetzt und bei geschlossenen Zügen erkalten lassen. Die Abkühlung dauerte 19 Stunden. Nunmehr war das Resultat ein anderes. Schon die röthliche Oberfläche der bis auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums zusammengesunkenen Masse erschien von einem Netzwerk langgezogener, striemiger, glasglänzender Krystalle überzogen, die meistens merkwürdig gebogen und gewunden erschienen, ganz ähnlich manchen Gypsspäthen. Als ich aber die zelligporöse Masse zerschlug, da war sie von einem Gewebe prächtiger glas- bis perlmutterglänzender durchsichtiger Tafeln durchdrungen; besonders im Grunde des Tiegels sass eine herrliche Druse derselben. Die kaum $\frac{1}{4}$ Mm. dicken oft bis 9 Mm. langen und 6 Mm. breiten Tafeln zerfielen auf einen Nageldruck in lauter Rechtecke, die mitunter schon durch äusserst feine Streifungen angedeutet waren. Auf den Rectangeln war aber auch noch eine etwas unregelmässige diagonale Kreuzstreifung wahrzunehmen und zwar so, dass mit den rechtwinkligen Blätterdurchgängen sich in der Regel zackige oder kammförmige Figuren präsentirten, wie diess so häufig bei Krystallanschüssen beobachtet wird. Ich hielt die diagonale Streifung für eine Andeutung der rhombischen Kernform des Anhydrits, und in der That, als ich die durchsichtigen Blättchen über eine rhombische Figur mit Winkeln von 100° und 80° legte, so coincidirten die Diagonalstreifen fast genau mit den Seiten des Rhombus.

Da ich in keinem der neuern und ausführlichen Lehrbücher der Chemie etwas über künstliche Krystallisation

des wasserfreien schwefelsauren Kalkes auffand, so glaubte ich, die für Geochemie vielleicht von Bedeutung werdende Beobachtung sei neu. Zum Glück kam mir noch eine für jeden Geo- und Oryktochemiker sehr willkommene Schrift in die Hände*), aus der ich ersah, dass bereits Manross in Wöhler's Laboratorium erfolgreiche Studien über künstliche Krystallisation der Baryterdsulfate unternommen hatte**). Manross' Verfahren ist vielleicht interessanter als das meinige, indem er den Anhydrit durch doppelte Zersetzung erst erzeugte, während ich den fertigen Stoff blos in die physikalischen Verhältnisse des Krystalls zu bringen suchte.

Das nunmehr feststehende Factum, dass der Anhydrit auf pyrochemischem Wege entstehen und krystallisiren kann, verleiht diesen kleinen Versuchen einiges Interesse in Hinsicht auf die Lehre von der Petrogenese. Die Geologen lehren uns, dass der Anhydrit und Gyps, selbst Steinsalz, mitunter in Lagerungsverhältnissen vorkommen die weit eher an eine plutonische (eruptive) als eine neptunische Bildungsweise erinnern; so in den Schweizeralpen, wo man ohnehin gewohnt ist, alle Verhältnisse von der Norm abweichen zu sehen, zu Bex, St. Leonhard, Val Cararra u. a. O.

Ich fürchte hier zu abschweifend zu werden, wollte ich näher in das Geologische eintreten, und bitte daher weniger orientirte Leser sich über die interessanten Lagerungsverhältnisse des Anhydrits, Gypses und Steinsalzes bei Alberti zu instruiren***), in dessen vorzüglichem Werke man die ausführlichsten Erörterungen finden wird, besonders in Bd. II, p. 41—56 und bezügliche §§. in Cap. 38 und 39.

Der Verf. selbst hält den Gyps für eine aus der Tiefe, jedoch nicht feuerflüssig, aufgequollene Masse; ich möchte dagegen nach meinen Versuchen und dem geologischen

*) D. A. Gurlt: Uebersicht der pyrogeneten künstlichen Mineralien. Freiberg 1857.

**) Wöhler's und Liebig's Ann. d Chem. u. Pharm. LXXXII, 348.

***) Dr. Fr. v. Alberti: Halurgische Geologie. 2. Bd. 1852.

Sachverhalt die Möglichkeit ächt plutonischer Anhydrit- und Steinsalzeruptionen nicht bestreiten und wundere mich nur, dass man das Vorkommen von Wasser und Bitumen im Anhydrit und in Gesteinen überhaupt, so oft als einen schlagenden Beweis gegen die Möglichkeit einer plutonischen Bildung ansieht. Wer je schon die Gebirge durchstreift hat und dabei Felswände oder nakte Klippen aufmerksam durchmusterte, dem wird es nicht entgangen sein, dass alle Klüfte, Spalten, Risse bis zu den feinsten dem Auge nicht mehr erkennbaren Capillargängen eigentlich ein zusammengehöriges Canalsystem bilden. In einer überzeugenden Weise hat schon G. Bischof in seinem unschätzbaren Lehrbuche der physikalisch-chemischen Geologie, Bd. I, p. 233—243, die Permeabilität der Gesteine für Wasser nachgewiesen. Aus dem Grunde können wir eigentlich alle Felsarten, als durch Wasser physikalisch oder chemisch mehr oder weniger verändert, betrachten, und es bleibt dann eine der Chemie zustehende würdige Aufgabe, zu entscheiden, was bei einem Gestein, bezugs seines äussern Habitus wie seines chemischen Bestandes, auf Rechnung secundärer, hydrochemischer Agentien zu setzen sei und was die ursprünglich bildenden Kräfte geleistet haben. Fasst man den Gegenstand von dieser Seite, dann, glaube ich, wird die alte und oft so heftig geführte Polemik zwischen Plutonisten und Neptunisten, wenn nicht verstummen, so doch sich mässigen; man wird zugeben, dass es Gesteine pyrogeneten wie hydrogeneten Ursprungs giebt, und „*Metagenesen*“ (Metamorphosen), sowohl pyrochemische wie hydrochemische, nothwendig im ewigen Kreislauf der Natur vorkommen müssen.

Noch will ich zweier Beobachtungen erwähnen, die ich an meinem künstlichen Anhydrit gemacht habe.

1) Wirft man ein Stück der Schmelzmasse in einem Probirglas unter Wasser, so wird zunächst das Chlornatrium ausgelaugt und nach und nach wandelt sich das zurückgebliebene Anhydritgerippe in zierliche Gypsprismen um, die an allen Ecken und Kanten der Tafeln sich ansetzen und ziemlich schnell zu mehreren Millimetern Länge anwachsen.

2) Auf der Oberfläche der Schmelzmasse so wie in deren Drusenräumen zeigte sich noch ein zweiter Körper in Form kleiner rubinrother Blättchen, welche hie und da auf den Anhydrit gerade so als Anflug erschienen, wie der Chlorit auf manchen Adularen des St. Gotthard. Da die Substanz sich wirklich nur als zarter Anflug, wenn auch durch die ganze Masse zerstreut, zeigte, so war mir eine chemische Untersuchung leider unmöglich.

LXXX.

Ueber Ozon-Sauerstoff, Ozon-Wasserstoff und wasserfreie Schwefelsäure.

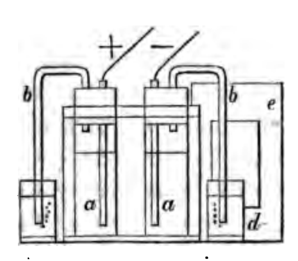
Von

Hofrath **Osann.**

(Aus den Verhandl. d. Würzb. phys.-med. Gesellsch.)

1) Nachweisung der Reactionen des Ozon-Sauerstoffs und Ozon-Wasserstoffs als Collegienversuch.

Bei Auffindung einer neuen Thatsache wird es immer wünschenswerth erscheinen, die Umstände, unter welchen sie hervorgebracht wird, so in seine Gewalt zu bringen, dass man sie als Collegienversuch benutzen kann. Mittelst des Apparats, welcher hier in Abbildung folgt, ist es mir geglückt, die in der Aufschrift angegebenen Reactionen in einem Collegienversuch nachweisen zu können. *aa* sind zwei oben mit Stöpseln versehene Glascylinder, welche Platinstreifen enthalten, um an ihnen durch den Strom Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu entwickeln. *bb* sind umgebogene Glasröhren, durch welche die beiden Gase in



Flüssigkeiten geleitet werden, in welchen die Reactionen erzeugt werden sollen. Das Ozon-Sauerstoffgas wird durch eine Lösung von Jodkaliumstärke geleitet. Ich bereite diese Lösung auf folgende Weise. 32 Gran Stärke werden mit 32 Gran Wasser in einem Mörser von Porcellan angefeuchtet und damit zusammengerieben. Hierauf werden 2 Unzen Wasser, in welchen 1 Gran Jodkalium gelöst ist, zum Kochen gebracht und zu dem Stärkebrei gegossen und zusammengerieben. Die Flüssigkeit wird dann in ein Porcellanschälchen gethan und nochmals aufgekocht. Man lässt sie jetzt erkalten und hebt sie in einem verschlossenen Gefäss im Dunkeln auf. Um die Flüssigkeit darzustellen, durch welche das Ozon-Wasserstoffgas geleitet werden soll, wird Eisenchlorid mit Wasser so verdünnt, dass die Flüssigkeit eine weingelbe Farbe annimmt. Man fügt dann zu 2 Cubikzoll dieser Flüssigkeit ein kleines Körnchen rothes Blutlaugensalz hinzu, etwa von der Grösse des dritten Theils eines Pfefferkorns und lässt es darin auflösen. Herr Magnus giebt in seiner Abhandlung (Pogg. Ann. CIV, 4) an, dass die von mir aufgefundene Reaction dieser Flüssigkeit auf Ozon-Wasserstoff auf einer Täuschung beruhe, indem diese Flüssigkeit schon durch blosses Stehenlassen in der Luft sich bläue. Es ist mir diese Thatsache nicht entgangen. Ich habe aber auch schon früher den Grund hiervon aufgefunden und habe ihn auch in unsern Verhandlungen aufgeführt (dies. Journ. LXVI, 102). Die Ursache ist nämlich die Einwirkung des Lichts auf das Eisenchlorid. Lässt man eine Auflösung dieses Körpers am Licht stehen, so wird etwas davon zu Chlorür reducirt, und diess giebt dann mit dem zugesetzten rothen Blutlaugensalz die bekannte blaue Färbung.

Die Sache selbst hat nichts auffallendes, da man weiss dass Quecksilberchlorid durch Einwirkung des Lichts zu Chlorür zurückgeführt wird, und dass Goldchlorid durch dasselbe Imponderabile so reducirt wird, dass sich metallisches Gold abscheidet. — Ich habe daher, diesen Umstand berücksichtigend, den Reactionsversuch auf obige Flüssigkeit stets im Halbdunkel vorgenommen. Später habe ich den Versuch so angestellt, dass ich das Gläschen

durch gelbes Licht vermöge einer gelben Glastafel bescheinen liess, wodurch bekanntlich die chemisch wirkenden Lichtstrahlen abgehalten werden. Auf der Abbildung ist durch *d* und *e* die Pappscheibe bezeichnet, welche in ihrer Mitte eine gelbe Glasscheibe zu diesem Zwecke enthält. Als elektrolytische Flüssigkeit dient eine Mischung von 1 Gewichsth. eines frisch dargestellten Destillats von rauchendem Vitriolöl mit 6 Gewichtsth. Wasser. Als die Elektrolyse durch den Strom unternommen wurde, hatte die Flüssigkeit eine Temperatur von 28° R. Als Elektromotor wendete ich meine Kohlenbatterie von 5 Elementen an, wie ich sie in meiner Schrift (die Kohlenbatterie in verbesserter Form, Erlangen bei Enke, 1857) beschrieben habe. Die Kohlenelemente haben einen Durchmesser von 2" Par. und eine Höhe von 6½" Par. Seit 2 Jahren bediene ich mich zu meinen Versuchen dieser Kohlenbatterien und kann sie nicht genug wegen ihrer Brauchbarkeit rühmen. Will man eine kurz vorübergehende Wirkung, so taucht man die Kohlenelemente nur kurze Zeit in Salpetersäure. Will man eine anhaltende Wirkung, so lässt man sie so lange in Salpetersäure stehen, als die Kohlenelemente noch davon verschlucken. Man hat dann eine Säule, die stärker wirkt, als eine mit porösen Scheidewänden, weil der Widerstand derselben fehlt, und sie ebenfalls constant wirkt. — Sind nun die Poldrähte in die beiden Quecksilbernäpfe der Glascylinder *aa*, welche die Platinstreifen enthalten, eingefügt, so findet eine starke Gasentwickelung an denselben statt und man wird nach 5 Minuten die beiden Reactionen in den Flüssigkeiten, durch welche die Gase geleitet werden, wahrnehmen. — Nachdem ich diesen Versuch angestellt hatte, habe ich nicht unterlassen wollen nochmals Prüfungen mit der zu diesen Versuchen angewendeten Schwefelsäure, auf etwaige Beimischungen vorzunehmen. Möglicher Weise kann diess Destillat der rauchenden Schwefelsäure Salpetersäure, Selensäure und arsenige Säure enthalten. Ich bemerke zuvörderst, dass ich stets die zuerst übergegangene rauchende Schwefelsäure beseitigt habe und erst das nachfolgende Destillat zu den Versuchen anwendete. Zur Auffindung

kleiner Mengen Salpetersäure bediene ich mich folgenden Verfahrens, welches ich den bisherigen vorziehe. Die zu untersuchende Substanz wird in ein Reagensgläschen gebracht und, wenn die darin vermuthete Salpetersäure an eine Base gebunden ist, mit Schwefelsäure versetzt. Zu dieser Mischung wird hierauf ein Streifchen blankes Kupfer gefügt und die Oeffnung des Gläschens mit einem Stöpsel mit umgebogener Glasröhre geschlossen. Die Glasröhre endet in ein Bechergläschen, welches eine Lösung von Eisenvitriol enthält, der noch Stücke dieses Salzes beigegeben sind. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird durch Einwirkung derselben auf das Kupfer Stickoxydgas frei, welches beim Hindurchströmen die Eisenvitriollösung schwärzt. Zum Beweise, welche geringen Mengen von Salpetersäure auf diese Weise noch entdeckt werden können, diene folgender Versuch. Es wurden 10 Grm. Schwefelsäure (frei von Salpetersäure) mit 0,320 Grm. Salpeter gemischt, ein Kupferstreifen in die Mischung gethan und das Gläschen erwärmt. Die geringe, unter diesen Umständen sich entwickelnde Menge Stickoxydgas schwärzte die Eisenvitriollösung so stark, dass der zehnte Theil obiger Menge Salpeter hinreichend gewesen wäre, eine noch bemerkbare Reaction hervorzubringen. In Rede stehende Schwefelsäure wurde nun auf diese Weise mit einem Kupferstreifen erhitzt. Es konnte jedoch nicht die geringste Reaction wahrgenommen werden. Was das Selen betrifft, so kann dasselbe als selenige Säure oder als Selensäure in der Schwefelsäure enthalten sein. Man müsste nun annehmen, um die reducirende Wirkung zu erklären, dass das sich entwickelnde Ozonwasserstoffgas, Selenoxyd oder selenige Säure enthalte. Dass kein Selenoxyd dabei ist, ergiebt sich daraus, dass das Wasserstoffgas nicht nach Rettig riecht, wodurch sich dieser Körper bekanntlich charakterisirt. Und dass keine selenige Säure vorhanden ist, ist aus folgenden zwei Versuchen zu entnehmen. — Ich liess das Glas durch eine Glasröhre ausströmen, welche im Stöpsel des Glascylinders



befestigt war. Es wurde angezündet und über die Flamme ein Trichterglas gehalten, dessen Wände im Innern mit Wasser befeuchtet waren. Unter diesen Umständen musste bei der Verbrennung Selensäure sich bilden, und es hätte das Wasser, was an den Wänden sich befand, sauer reagiren müssen, was aber nicht der Fall war. Ich leitete auch über eine Stunde lang das Ozon-Wasserstoffgas durch ein Reagensgläschen, welches zur Hälfte mit Wasser angefüllt war. Ich konnte jedoch auch hier bei Untersuchung des Wassers keine saure Reaction wahrnehmen, welche auf Vorhandensein von seleniger Säure hätte deuten können. Ich kann daher nicht annehmen, dass die reducirende Wirkung von Selenoxyd oder seleniger Säure herrühre. Um auf Arsenik zu prüfen, wurde wie folgt verfahren. In dem Stöpsel des Glascylinders, in welchem sich das Ozon-Wasserstoffgas entwickelt, wurde ein feines zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen befestigt. Das aus der Spitze ausströmende Gas wurde entzündet und ein Porcellanschälchen dagegen gehalten. Allein selbst nach beträchtlicher Zeit und bei öfterer Wiederholung des Versuchs konnte kein Metallbeschlag wahrgenommen werden. Ebenso konnte kein Niederschlag erhalten werden, wenn das Gas durch hydrothionsaures Schwefelammonium geleitet wurde. Eine reducirende Wirkung in Folge von Vorhandensein von Arsenikwasserstoffgas ist daher nicht zuzulassen.

2) Ueber den Ozon-Wasserstoff, Erwiderung auf die Wiederholung meiner Versuche hierüber von Herrn Magnus.

(Pogg. Ann. der Physik. Bd. CIV, p. 4.)

1) Wenn es Herrn Magnus nicht glücken wollte, durch aus verdünnter Schwefelsäure galvanisch ausgeschiedenes Wasserstoffgas, schwefelsaures Silberoxyd zu reduciren, so kann ein doppelter Grund hierzu Veranlassung gewesen sein. Einmal kann die Voltaische Säule, welche zur Zersetzung angewendet wurde, zu schwach gewesen und die Zeit nicht abgewartet worden sein, bei welcher die Reaction eintritt, zweitens wurde vielleicht der Umstand nicht berücksichtigt, den ich in meinen letzten Auf-

sätzen hierüber als zum sicheren Gelingen angegeben habe. Es besteht dieser darin, dass man eine Mischung von Wasser mit frisch destillirtem Vitriolöl anwenden muss, nachdem diese ungefähr bis auf die Temperatur von 25⁰ R. abgekühlt worden ist.

2) Was die Reduction von einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser durch Kohle betrifft, die in ihren Poren galvanisch ausgeschiedenen Wasserstoff aufgenommen hat, so behauptet Herr Magnus, dass die Ursache dieser Ausscheidung ihren Grund in dem in der Kohle befindlichen Eisengehalt zu suchen sei, da man durch Behandlung mit Salpetersalzsäure nicht alles Eisen aus der Kohle ausziehen könne. Was letztere Behauptung betrifft, so gebe ich Herrn Magnus vollkommen Recht. Ich bin aber auch bei der Reinigung meiner Kohlenstücke nicht so verfahren, wie in meinem Aufsatz nachzulesen ist. Mein Verfahren ist Folgendes: Nachdem ein Stück Kohle, herausgeschnitten aus einem Bunsen'schen Kohlenelement, kochend eine Zeitlang mit Salpetersäure behandelt worden ist, wird es ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wird es in eine etwas geräumige Glasröhre gebracht und durch eine untergestellte doppelzügige Lampe erhitzt. Es sublimirt sich Schwefel und ein Theil Schwefel entweicht als schweflige Säure. Man wechselt nun mit diesen beiden Operationen bis durch Sieden kein Eisen mehr ausgezogen werden kann und beim Erhitzen sich kein Schwefel mehr sublimirt. Auf diese Weise wird der Schwefel weggeschaft, der einhüllend auf das Eisen wirkt und einen weiteren Angriff der Säure auf dasselbe verhindert. — Dass man Kohle nicht anwenden darf, welche bei der Elektrolyse Schwefelwasserstoffgas entwickelt, versteht sich von selbst. Aber auch, wenn noch eine Spur von Eisen in der Kohle enthalten sein sollte, würde diese nicht einmal etwas zu sagen haben, da eine Spur Eisen auch nur eine Spur Silber ausscheiden kann, aber nicht einen ganzen Wulst von metallischem Silber, welches im vorliegenden Fall die Kohle in der schwefelsauren Silberoxydlösung umgiebt. — Uebrigens gelingt derselbe Versuch auch mit zwei Platinstreifen, gegen welchen eine ähnliche Einwendung nicht erhoben

werden kann. Man benutzt zwei Platinstreifen als Elektroden in verdünnter Schwefelsäure. Nachdem sich etwa während einer Viertelstunde Gas an ihnen entwickelt hat, bringt man die positive in Jodkaliumstärkelösung und die negative in eine Mischung vom rothen Blutlaugensalz und Eisenchlorid. Erstere Flüssigkeit färbt sich violett, letztere blau. Im ersten Fall verbindet sich der Ozon-Sauerstoff mit dem Kalium und scheidet Jod aus, welches sich mit der Stärke verbindet und die bekannte Reaction hervorbringt, im zweiten reducirt der Ozon-Wasserstoff das Chlorid auf Chlorür, welches dann mit dem rothen Blutlaugensalz die bekannte blaue Färbung giebt.

Ich war anfänglich der Meinung, die Ausscheidung des Silbers aus der schwefelsauren Silberoxydlösung rühre von einer secundären Kette her, welche der Wasserstoff mit der Kohle bilde. — Ich kann jedoch aus zwei Gründen dieser Ansicht nicht sein. — Dieselbe Kohle wurde in Wasser gebracht, so dass die Poren sich davon erfüllten. Hierauf wurde sie in eine Glasröhre gethan und gewöhnliches gereinigtes Wasserstoffgas darüber geleitet. Während dem wurde eine einfache Lampe darunter gestellt. Die Wärme trieb jetzt das Wasser aus den Poren und an die Stelle desselben trat das Wasserstoffgas. Die Lampe wurde nach einiger Zeit entfernt und mit dem Darüberleiten von Wasserstoffgas so lange fortgefahren, bis sie ganz erkaltet war. Hierauf wurde die Röhre geneigt, die Oeffnung unter eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gesenkt und durch Schütteln das Kohlenstück in dieselbe gebracht.— Es konnte jedoch weder anfänglich, noch nach 12 Stunden eine Reduction von Silber wahrgenommen werden. — Es ist aber einleuchtend, dass, wenn die Ausscheidung des Silbers auf der Wirkung einer secundären Kette zwischen Kohle und Wasserstoff beruhe, diese hier ebenfalls hätte stattfinden müssen.

Wenn man zwei auf angegebene Weise präparirte Kohlenstücken als Elektroden in verdünnter Schwefelsäure benutzt und die positive Elektrode, nachdem die Wirkung eine Zeitlang gedauert hat, in Jodkaliumstärke bringt, die negative in schwefelsaure Silberoxydlösung, so scheidet

die erstere Jod, die letztere Silber aus und beide Wirkungen sind also ganz analog, und man kann annehmen, dass beiden gleiche Ursachen zu Grunde liegen. Nun lässt sich allerdings Wasserstoff und Kohle als eine secundäre Kette annehmen, aber nicht Sauerstoff und Kohle, da beide elektronegative Körper sind. Wenigstens könnte eine solche Kohle nur als eine äusserst schwache Kette wirken. — Dass man durch platinirtes Platin, welches in seine Poren galvanisch ausgeschiedenen Wasserstoff aufgenommen hat, Silber aus einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd ausscheiden könne, ist eine nothwendige Folge von dem oben angeführten Versuch, nach welchem ein Platinblech, welches als negative Elektrode gedient hat, Eisenchlorid zu Chlorür reduciren kann.

3) Ueber Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure.

Bei meinen Versuchen über den Ozon-Wasserstoff habe ich mich oft genöthigt gesehen, Nordhäuser Vitriolöl zu destilliren. Es gehört diese Operation bekanntlich nicht zu den angenehmen in der Chemie. Die Flüssigkeit hat ein Eigengewicht von 1,856 und siedet erst bei 288° C. Diese beiden Eigenschaften haben zur Folge, dass bei Wiederaufnahme des Raumes, den die Dämpfe der Säure am Boden der Retorte bilden, ein Stossen stattfindet, welches leicht eine Zertrümmerung der Retorte nach sich zieht. Es erfüllt sich dann das ganze Arbeitslocal mit einem erstickenden Dampf und man hat eiligst Fenster und Thüren zu öffnen, um sich der Wirkung desselben zu entziehen.

Um dieser Unannehmlichkeit zu entgehen habe ich mich eines bekannten Mittels bedient, welches darin besteht, einen zusammengewickelten Platindraht in die Säure zu bringen. Es ist hierbei nothwendig, dass das eine Ende desselben den Boden berührt, das andere über die Flüssigkeit hinausragt. Diess Mittel hat sich bei dieser Destillation vollkommen bewährt. Man kann mit einem solchen Platindraht Vitriolöl über einer doppelzügigen Lampe ohne alle Gefahr destilliren.

Hierbei habe ich nun die bemerkenswerthe Thatsache ermittelt, dass das Destillat eine beträchtlich grössere Menge wasserfreie Schwefelsäure enthält, als man bei einer Destillation ohne Platindraht erhält. — Die Vorlage befand sich in einem Wasserbad von $+8^0$ R., es ist diess die Temperatur des hiesigen Brunnenwassers. Man sieht in dem Destillate weisse Flocken entstehen, die immer grösser werden und man beobachtet, dass ungefähr die Hälfte der Säure zu einer weissen Masse, wasserfreier Schwefelsäure, erstarrt. — Nimmt man die Vorlage aus dem Wasserbad und stellt sie frei hin, so verdampft ein Theil, während der andere zur wasserfreien Säure erstarrt. — Ich bemerke hierbei, dass ich bei meinen frühern Destillationen, welche stets über Kohlen und ohne Platindraht vorgenommen wurden, nie diese eben angeführten Erscheinungen beobachtet habe, und dass die gewöhnliche Vorschrift zur Darstellung der wasserfreien Säure angiebt, die Vorlage mit Eis zu umgeben. — Als ich über diese Erscheinungen nachdachte, verfiel ich zunächst darauf, sie durch Annahme der katalytischen Kraft des Platins zu erklären. Ich glaube jedoch, dass sie sich noch thermisch erklären lässt, obwohl ich es für sehr wahrscheinlich halte, dass zugleich die katalytische Kraft des Platins mitwirkt. — Der Siedepunkt einer Flüssigkeit hängt theils ab von der Individualität derselben, theils von dem Druck der Atmosphäre und endlich von dem Druck, den die oben aufliegenden Flüssigkeitsschichten auf die unterste ausüben, vorausgesetzt, dass die Erhitzung von unten geschieht. Wird die oberste Schicht der Flüssigkeit zum Sieden gebracht, so ist nur der Druck der Atmosphäre zu überwinden, wird hingegen die unterste bis zum Kochen erhitzt, so ist ausser den Druck der Atmosphäre auch noch der Druck der aufliegenden Flüssigkeitsschichten zu bewältigen. Die Flüssigkeit muss daher in diesem Fall bei einer höheren Temperatur sieden, befindet sich nun ein zusammengewickelter Platindraht in derselben, der von unten nach oben geht, so wird die Wärme von dem Boden nach den oberen Schichten geführt und die oberste Schicht der Flüssigkeit kommt füher ins Kochen als die untere. Nun ist offenbar, dass

da das Vitriolöl eine Mischung von wasserfreier Säure und wasserhaltiger ist und erstere bei einer niederen, letztere bei einer hohen Temperatur siedet, erstere von letzterer mehr überführen wird, wenn das Sieden bei einer hohen als wenn es bei einer niedern Temperatur vor sich geht. Siedet daher die oberste Flüssigkeitsschicht, so wird verhältnissmässig nur wenig wasserhaltige Schwefelsäure mit übergeführt werden können.

LXXXI.
Notizen.

1) *Ueber die Wiederherstellung zerknickter Schmuckfedern.*

Prof. Böttger theilt darüber im polytechnischen Notizblatt No. 5. 1859 Folgendes mit:

Die Horndreher bedienen sich bekanntlich zur Biegung und Andersgestaltung von Pfeifenspitzen und sonstigen aus Horn gefertigten Gegenständen eines sehr einfachen Verfahrens, welches darin besteht, dass sie diese Gegenstände, um deren Biegsamkeit zu erhöhen, entweder direct über einer Kerzenflamme vorsichtig hin- und herbewegen oder in einem Oelbade bis auf einen gewissen Temperaturgrad erhitzen, hierauf durch Druck oder Biegung dem Gegenstande die gewünschte Form geben und ihn dann möglichst schnell erkalten lassen.

Diese höchst einfache und überaus rasch zum Ziele führende Manipulation bewog mich, zu versuchen, ob, unter Mitanwendung einer anderen geeigneten Wärmequelle, es vielleicht gelingen werde, werthvolle aber durch Verbiegung und Zerknickung unbrauchbar gewordene *Schmuckfedern* in einen wiederum brauchbaren Zustand zu versetzen. Diess ist mir nun in der That auf das Allervollständigste auf die Weise gelungen, dass man die zu reparirenden Schmuckfedern auf wenige Augenblicke den heissen Wasserdämpfen aussetzt oder sie *eine Minute lang in siedendes*

Wasser direct eintaucht, sodann schnell wieder daraus entfernt, und bis zum gänzlichen Erkalten unter Wasser von mittlerer Temperatur einige Zeit liegen lässt.

Um sich von der ausserordentlichen Wirksamkeit dieses höchst einfachen Verfahrens zu überzeugen, braucht man nur eine gewöhnliche Schreibfeder (einen Gänsekiel) der Länge nach an mehreren Stellen recht wacker zu zerknicken und sie hierauf wie erwähnt zu behandeln, dann wird man finden, dass sie aus dem Wasserbade in einen Zustande hervortritt, der nicht im entferntesten ahnen lässt, *dass sie jemals zerknickt gewesen war.*

---

2) *Merkwürdige Cyanbildung.*

Wenn Leuchtgas mit Luft gemischt über Metalldrahtgaze oder in einem Röhrenlämpchen brennt, wird mancher Chemiker an dem Verbrennungsproducte einen besonderen Geruch bemerkt haben. Bei näherer Prüfung der Erscheinung ergab sich, dass, wenn Leuchtgas Ammoniak enthält, diess unter den Verbrennungsproducten als Cyan fortging.

Mittelst eines Aspirators wurden die Verbrennungsproducte an der oberen Spitze der Flamme durch verdünnte Kalilösung geleitet. Nach Durchgang von 10 Liter Verbrennungsproducten erwies sich die Lösung beim Vermischen mit Eisenoxydullösung und Salzsäure stets cyanhaltig.

Ammoniak enthaltendes Leuchtgas in einen porcellanenen Argandbrenner benutzt, zeigte keine Cyanbildung. Ausserdem sind diese Brenner zum chemischen Gebrauche in vielen Fällen überhaupt bequem, da man die Grösse der Flamme so fein reguliren kann und die Glasgefässe bei Anwendung derselben minder leicht springen als über Röhrenlämpchen. Dr. L. C. Le Voir.

---

3) *Ueber das Oenanthaceton.*

Diese noch nicht dargestellte Verbindung hat v. Uslar bereitet (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 179).

Ricinusöl, mit $\frac{1}{10}$ Sand vermischt, um das Schäumen zu verhüten, wird destillirt, das übergegangene Product fractionirt und der unter 200° übergehende Antheil mit saurem schwefligsauren Natron geschüttelt. Das nach 24 Stunden krystallisirte Doppelsalz giebt beim Destilliren mit Sodalösung ein auf Wasser schwimmendes Oel, welches mittelst verdünnter Salpetersäure in Oenanthylsäure verwandelt wird. Diese sättigt man in der Wärme mit Kalkmilch und das trockne Kalksalz unterwirft man der Destillation.

Aus dem Destillat, welches neben Oenanthaceton mehre ölige Producte enthält, gewinnt man ersteres durch fractionirte Destillation, indem man das von 245° an Uebergehende für sich aufsammelt. Dieses erstarrt in der Vorlage und man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Weingeist und mehrmalige Destillation.

Das Oenanthaceton scheidet sich in farblosen grossen Blättern aus, welche bei +30° schmelzen, dabei ein spec. Gew. = 0,825 haben, und bei 264° (corrigirt) unverändert destilliren. Ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C_{26}H_{26}O_2$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	79,0	78,8
H	13,1	13,1
O	—	8,1

Die Destillationsproducte von niederem Siedepunkt haben eine dem Oenanthaceton ähnliche Zusammensetzung und bestehen vielleicht aus $C_{24}H_{24}O_2$ und $C_{22}H_{22}O_2$; sie hängen dem Oenanthaceton hartnäckig an.

Vergleicht man die Siedepunkte der bis jetzt untersuchten Acetone mit der Rechnung, so zeigen die drei ersten, Aceton, Propion und Butyron eine regelmässige Steigerung um 22° C. für jedes Mehr von C_2H_2. Vom Valeron an treten Abweichungen ein, die beim Capron und Caprylon sehr bedeutend sind, beim Oenanthaceton weniger gross.

						Berechn.
Aceton	$C_6 H_6 O_2$	56°	Valeron	$C_{18}H_{18}O_2$	166°	188°.
Propion	$C_{10}H_{10}O_2$	100°	Capron	$C_{22}H_{22}O_2$	165°	232°.
Butyron	$C_{14}H_{14}O_2$	144°	Caprylon	$C_{30}H_{30}O_2$	178°	320°.
			Oenanthaceton	$C_{26}H_{26}O_2$	264°	276°.

Der Verf. sucht die Differenzen beim Capron und Caprylon in Unreinigkeiten des untersuchten Materials, obwohl das Caprylon eine krystallisirbare Substanz ist, die Abweichung beim Oenanthaceton scheint er aber nicht in derselben Ursache zu finden. Worin anders, darüber spricht er sich nicht aus.

---

4) *Legirungen von Zink, Zinn und Blei.*

Diese Metalle in gewissen bisher nicht üblichen Proportionen vereinigt, sollen nach J. W. Slater (Chem. Gaz. 1858. No. 379) Legirungen von sehr guten Eigenschaften für den technischen Gebrauch geben und die bekannten „Britannia Metall, Pewter, u. s. w.“ in vieler Beziehung übertreffen. Sie sind leicht dehnbar und ebenso luftbeständig wie die jetzt üblichen und dabei viel wohlfeiler.

Die besten Verhältnisse sind:

16 Th. Zinn.	16 Th. Zinn.
4 „ Zink.	3 „ Zink.
4 „ Blei.	3 „ Blei.

Beim Zusammenschmelzen trägt man in das bei möglichst niedriger Temperatur flüssige Zink zunächst das Zinn und dann das Blei ein, rührt mit grünem Holzstabe um und operirt so schnell als möglich, ohne eine mehr als hinreichende Temperatur zu geben.

---

5) *Kohlenoxydgas und Aethernatron.*

In der Absicht, die Darstellung der Propionsäure auf synthetischem Wege zu versuchen, leitete A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 73) Kohlenoxydgas über

das in einem Kölbchen bei 100° schmelzende Aethernatron. Als die Masse trocken erstarrte und die Einwirkung als beendet anzusehen war, destillirte man mit verdünnter Schwefelsäure den Inhalt des Kölbchens und erhielt im Destillat wesentlich nichts als Ameisensäure, constatirt durch die Analyse des Barytsalzes.

Demzufolge musste bei dieser Zersetzung auch Aetheringas auftreten und es wurde daher in einem zweiten Versuch das entweichende Gas untersucht. Obwohl durch Chlor und Chlorantimon nur geringe Spuren Elaylgas angezeigt wurden, so ist doch der Verf. der Ansicht, dass es durch die grosse Menge Kohlenoxyd maskirt worden, und er schliesst, dass seine frühere Formel der Propionsäure (s. dies. Journ. LXXIV, 187) umzuändern sei in

$$\left. C_4H_4, C_2O_2 \right\} \begin{matrix} \dot{H} \\ \dot{H} \end{matrix}$$

und dem entsprechend die allgemeine Formel der fetten Säuren in

$$\left. C_nH_n, C_2O_2 \right\} \begin{matrix} \dot{H} \\ \dot{H} \end{matrix}$$

Da die rationelle Formel des Acroleïns C_4H_4, C_2O_2 sei so stehe die Propionsäure in nächster Beziehung zu diesem Körper und diess belege theils das Auftreten der Propionsäure bei der Gährung des Glycerins, theils folgendes Raisonnement:

Gesetzt die rationelle Zusammensetzung des Aethers sei $C_4H_4, \dot{H}$ und des Alkohols $(C_4H_4, \dot{H})\dot{H}$, so bewirkt das $\dot{H}$ ausserhalb der Klammer eine Siedepunktserhöhung um 44°. Für die Formel der Propinsäure

$$\left. \underbrace{C_4H_4, C_2O_2}_{\text{Acroleïn.}} \right\} \begin{matrix} \dot{H} \\ \dot{H} \end{matrix}$$

ergiebt sich also der Siedepunkt = dem des Acroleïns (52°) + dem von 2 At. $\dot{H}$ (2×44) also = 140°. Diese Zahl ist aber genau der durch das Experiment ermittelte Siedepunkt der Propionsäure.

LXXXII.
Ueber die sogenannte Anilotinsäure.

Von
G. Werther.

In nachstehender Mittheilung gebe ich einen Beitrag zur Entscheidung der Frage, ob die drei Säuren, welche man mit dem Namen Indigsäure, Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure belegt hat, identisch seien oder nicht, wie von einigen wenigen Forschern bisher behauptet wurde. An der Identität der aus dem Indigo mittelst (bis zu gewissem Grad verdünnter) Salpetersäure und der aus der Salicylsäure ebenfalls mittelst Salpetersäure bereiteten Säuren zweifelt jetzt Niemand mehr, seit die Untersuchungen von Dumas*) und Marchand**) die Zweifel gehoben haben. Aber die Säure, welche zuerst Piria***) durch Behandlung des Salicins mittelst Salpetersäure darstellte, wurde trotz der gleichen Zusammensetzung mit der vorher erwähnten Säure (die man jetzt gewöhnlich Nitrosalicylsäure nennt), von ihm für eine verschiedene aber isomere gehalten und mit dem Namen Anilotinsäure belegt. In der That hat dieselbe, wenn man sie nach einer der später anzuführenden Methoden dargestellt gleich bei ihrer Ausscheidung betrachtet, ein so verschiedenes Aussehen von den beiden andern Arten, dass man sie als eine verschiedene Substanz anzusehen geneigt ist, da sie auch überdiess in gewissen andern Eigenschaften von jenen ein wenig abweicht. Ich werde im Folgenden, um dadurch die verschiedene Abstammungsart anzudeuten, die aus Indig bereitete Säure Indigsäure, die aus Salicylsäure gewonnene Nitrosalicylsäure und die aus Salicin dargestellte Anilotinsäure nennen.

Das verschiedene äussere Aussehen von Stoffen gleicher Zusammensetzung, die auf verschiedene Art oder

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 270.*
**) Dies. Journ. XXVI, 385.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI, 64.

aus verschiedenen Rohstoffen bereitet werden, ist für den Chemiker kein hinreichender Grund, eine Nicht-Identität zu statuiren. Daher erklärte auch schon Major*) die Anilotinsäure Piria's für ganz gleich mit der bekannten Nitrosalicyl- oder Indigsäure. Hiergegen erhob jedoch Piria**) Einspruch und stellte den wesentlichen Unterschied zwischen beiden Säuren in folgenden Sätzen dar:

Die Nitrosalicylsäure, aus Indig dargestellt ist leichter in siedendem Wasser löslich und scheidet sich daraus in wasserfreien Krystallen aus. Die Anilotinsäure dagegen entwässert sich, wenn nicht hinreichend kochendes Wasser zu ihrer Lösung vorhanden ist; was sich aber von ihr gelöst hat, scheidet sich beim Erkalten in wasserhaltigen Krystallen aus.

Die Indigsäure bildet mit Kali und Ammoniak gelbe krystallisirbare Salze und mit Silberoxyd ein lösliches Salz, die Anilotinsäure dagegen liefert farblose Salze mit Kali und Ammoniak und mit Silberoxyd ein unlösliches Salz.

Später protestirte Strecker***) gegen diese angeblichen Verschiedenheiten, da die Löslichkeit der Säuren und ihrer Silbersalze in kaltem und heissem Wasser bei beiden dieselbe sei und die Zusammensetzung des anilotinsauren Baryts mit der von Marchand für den nitrosalicylsauren gefundenen übereinstimme. Da ich in Bezug auf letztere Angabe und auch in einigen andern Eigenschaften abweichende Resultate gefunden zu haben glaubte†), so hielt ich diesen Gegenstand weiterer Untersuchung für werth. Diese, welche im Nachfolgenden mitgetheilt werden sollen, haben zu dem Resultat geführt, dass die Anilotinsäure wirklich nicht verschieden ist von der Indig- und Nitrosalicylsäure. Diess zu beweisen, werde ich die einzelnen Versuche mit der Säure und deren Verbindungen nun anführen, und namentlich die von Piria hervorgehobenen Unterschiede als nicht existirend darthun.

---

*) Das Laboratorium der Universität Christiania. p. 84.

**) *Il nuovo Cimento II, 299.*

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 299

†) *Dies.* Journ. LXXIV, 183.

Die Versuche mit der Säure.

Eine wesentliche Verschiedenheit bietet die Farbe der fraglichen Säuren stets dar, wenn sie roh erhalten werden. Die Anilotinsäure ist stets farblos, wenn man sie bald nach ihrer Ausscheidung aus der Flüssigkeit, in der sie sich bildete, herausnimmt, die Nitrosalicylsäure ist je nach dem Verfahren bei der Bereitung blassgelb bis goldgelb, die Indigsäure kann nur orange-braungelb erhalten werden, sei es, dass man den besten käuflichen Indigo oder das reine Indigblau mit Salpetersäure von der geforderten Concentration kocht. Inzwischen wird auch die Anilotinsäure gelblich gewonnen, wenn sie längere Zeit in der mit Stickoxyd stark angeschwängerten Flüssigkeit verweilt und durch geeignete Reinigungsmethoden lässt sich auch die Nitrosalicylsäure fast ganz farblos und die Indigsäure wenigstens nur schwach gelblich gefärbt erhalten. Man erreicht diess auf folgende Art:

Was zunächst die Indigsäure betrifft, so scheidet sie sich bekanntlich aus der salpetersauren Flüssigkeit, in welcher auf gewöhnliche Art Indig aufgelöst war, in der Regel rothgelb, nicht selten braungelb aus. Beim Auflösen dieser von der Mutterlauge durch Abpressen befreiten Masse in heissem Wasser scheidet sich ein brauner harziger Stoff in geschmolzenen Kugeln aus, und von diesem durch Filtration geschieden, giebt die erkaltende Flüssigkeit etwas heller gefärbte rothgelbe Krystallnadeln. Diese löst man in Ammoniak, womit sie eine braunrothe Flüssigkeit geben, dampft die Lösung zur Trockne und behandelt mit Wasser. Dabei bleibt ein brauner unlöslicher Rückstand und das fast orangerothe Filtrat giebt hinreichend concentrirt bei allmählichem Erkalten braungelbe Prismen des Ammoniaksalzes, welches endlich auf zweifache Art seine letzte Reinigung erhalten kann. Entweder man fällt seine Lösung mit überschüssigem Barytwasser im Kochen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in so viel kochender Salmiaklösung als erforderlich ist und lässt das Filtrat erkalten oder dampft dasselbe etwas ein, wenn nöthig — man wird dann das

Ammoniaksalz in blassgelben Prismen erhalten. Oder man vermischt die siedende Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum und setzt vorsichtig ein wenig Ammoniak hinzu. Es scheidet sich dann sogleich ein sehr dunkel gefärbter Niederschlag in geringer Menge aus, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit hellorangegelb aussieht. Sie liefert bei Zusatz von einer Säure manchmal schon ziemlich reine blassgelbe Krystalle der Säure, meistens rein gelbe. Letzternfalls versetzt man die hinlänglich chlorbaryumhaltige Flüssigkeit kochend mit Ammoniak, lässt den schweren krystallinischen Niederschlag sich setzen und behandelt ihn, nachdem die überstehende noch blassorangegelb gefärbte Flüssigkeit abgegossen ist, mit kochender Salmiaklösung bis zur Lösung und weiterhin entweder wie eben vorher angegeben oder es wird aus dieser Lösung durch eine andere Säure die Indigsäure gefällt. Diese scheidet sich dann in feinen Nadeln aus, die in der Flüssigkeit farblos, und nur wenn sie auf dem Filter dichter gesammelt sind, blassgelblich erscheinen. — Die ersterwähnte Methode ist die bessere, wenn die zu reinigende Säure schon von Anfang an nicht sehr dunkel gefärbt war, und sie führt z. B. zu einem Ammoniaksalz von vollständiger Farblosigkeit und Seidenglanz, wenn eine gelb gefärbte Nitrosalicyl- oder Anilotinsäure zu reinigen ist. Das zweite Verfahren ist sicherer bei einer rohen Indigsäure. Trotz alledem ist in Bezug auf eine wahrscheinlich nur hartnäckig anhängende farbegebende Substanz immer noch ein Unterschied zwischen der Indigsäure und den beiden andern Säuren, denn während es mehr oder weniger leicht zu erreichen ist, die beiden letztern farblos zu erhalten, ist es bei der Indigsäure mir nicht vollständig gelungen. Ein eben solcher Farbenunterschied herrscht bei den drei Ammoniaksalzen. Das der Anilotinsäure erscheint völlig farblos, obwohl es sich aus einer wie oben angeführt sehr blassgelben Lösung ausscheidet, das der Nitrosalicylsäure erscheint in jedem einzelnen Krystall auch farblos, nur die zusammengehäufte Masse derselben erscheint äusserst schwach gelblich, das der Indigsäure habe

ich nie farblos erhalten, stets mindestens schwach goldgelb gefärbt, oft orangegelb.

Die ältere Reinigungsmethode der Indigsäure aus dem Bleisalz habe ich viel unzweckmässiger gefunden als die oben angeführte, wenn letztere auch etwas umständlicher erscheint.

Was die Gewinnungsmethoden der beiden andern Säuren anlangt, so bereitete ich die Nitrosalicylsäure unter Anwendung einer völlig farblosen Salicylsäure, die mit Salpetersäure von 1,42—1,5 im Wasserbade behandelt wurde. Diese Methode ist vorzuziehen der Gerhardt's, weil man bei Anwendung von rauchender Salpetersäure weniger Ausbeute und eine gelbe schwieriger zu reinigende Säure erhält. — Die Anilotinsäure stellte ich durch Behandlung von Salicin mit der 8fachen Menge Salpetersäure von 20° B. dar, die mit Stickoxyd gesättigt war. Am fünften Tage schieden sich aus der grünen Flüssigkeit schwach gelbliche Nadeln aus, die durch Aether gelöst, aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt, völlig farblos wurden. Aus der allmählich rothgelb gewordenen Mutterlauge, wenn sie mit etwas kohlensaurem Natron abgestumpft ist, scheiden sich in gewisser Zeit noch ziemlich reichliche Mengen gelber Krystalle der Säure aus und man kann auch, wenn es besser erscheint, mittelst Aether noch ziemlich viel ausziehen. Diese letzten gelben Antheile werden durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser nicht farblos, man muss die erste oben angeführte Reinigungsmethode einschlagen.

Um nun ein Mittel zur Beurtheilung der Reinheit der fraglichen Säuren in Händen zu haben, genügt die bekannte Reaction auf Eisenoxydsalze nicht, und es wird bei der mehr oder weniger gelb gefärbten Säure besonders darauf ankommen, den Verdacht von Anwesenheit sehr geringer Mengen Pikrinsäure zu beseitigen. Es ist nun leicht, den letztern Fall zu constatiren. Denn wenn nur $\frac{1}{1000}$ Pikrinsäure beigemengt ist, so färbt sich die mit Eisenvitriol und überschüssiger Natronlauge versetzte Flüssigkeit über dem schwärzlichen Niederschlage blutroth. Unbedeutende Mengen fremder Beimengung scheinen auch

die andern charakteristischen Reactionen zu beeinträchtigen. So bewirkt z. B. die farblose Anilotinsäure, mit Zink und sehr verdünnter Salzsäure versetzt, eine schöne rosaviolette Färbung der Flüssigkeit und nach Wochen einen dunkelvioletten Absatz auf der Glaswand, während die Indigsäure, selbst die aus Schwefelsäure umkrystallisirte, eine weniger schön rothe Färbung und die Ausscheidung brauner Flocken veranlasst. — In der That habe ich bisweilen mittelst der ersten Reaction die Anwesenheit der Pikrinsäure in gelber Indig- und Nitrosalicylsäure aufgefunden; eben so in dem wässrigen gelben Auszug eines ganz farblosen anilotinsauren Ammoniaks, welches bei 190° angefangen hatte sich zu zersetzen und theilweis geschwärzt war.

Die Krystallisirbarkeit der in Rede stehenden Säure aus Wasser, Alkohol und Aether liess hoffen, dass man vielleicht bestimmbare oder wenigstens deutlicher erkennbare Krystalle würde erhalten können, wenn ein geeigneteres Lösungsmittel gefunden würde. Dieses bot sich im Benzin dar. Wenn die gesättigte Lösung der Säure in Benzin in hohem und schmalem Glase mit lose aufgestecktem Stöpsel sehr langsam verdampfte, schieden sich dicke und kurze, leicht erkennbare Krystalle aus. Dieselben gehören einem der schiefwinkligen Krystallsysteme an, aber eine genaue Bestimmung derselben war theils wegen der Krümmung der meisten Flächen, theils wegen zu vielseitiger Zusammenwachsung nicht ausführbar. Die Krystalle sind schiefe 4seitige Prismen mit Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten, geendet durch eine zweiflächige Zuspitzung, deren eine Fläche sehr ausgedehnt ist. Durch Spaltung liess sich eine kleine Fläche zwischen den schärfern Prismenflächen und der einen Endfläche herstellen. In dieser wohl erkennbaren Form schied sich die Säure der drei verschiedenen Darstellungsmethoden gleichmässig aus; die Krystalle der Anilotinsäure hatten denselben Habitus wie die der Nitrosalicylsäure und der Indigsäure, denselben Fettglanz und dieselbe Spaltbarkeit nach der einen Richtung, und auch der Winkel der scharfen Kanten der Prismenflächen, den ich an der Indigsäure zu 37° 24′

messen konnte, war an den andern beiden Arten bis auf sehr unbedeutende Abweichungen derselbe. Nur die Farbe war auch hier etwas verschieden, indem die Indigsäure die am dunkelsten gefärbten Krystalle lieferte; aber selbst die farbloseste Anilotinsäure gab stets etwas dunkel gefärbte Krystalle. Die aus Benzin gewonnene oben beschriebene Form ist die der wasserfreien Säure, denn 1,262 Grm. verloren bei 130° nur 0,006 Grm.

Es löst sich bekanntlich in heisser Schwefelsäure die wasserhaltige Anilotinsäure reichlich auf und beim Erkalten erhält man farblose Krystalle der wasserfreien Säure. Auch diese stimmen in ihrem Habitus mit den aus Benzin erhaltenen überein, so weit ein mikroskopisches Ansehen dieses zu behaupten gestattete. Auf gleiche Weise verhalten sich auch die Nitrosalicyl- und Indigsäure. Letztere bräunt sich durch Schwefelsäure, indem der fremde ihr beigemengte Farbstoff zerstört wird, aber zugleich erleidet man Verlust an der Säure, und diese Methode, welche ich anfangs zur Gewinnung einer farblosen Indigsäure für geeignet hielt, gab ich desshalb wieder auf, obwohl die aus Schwefelsäure krystallisirte schwärzliche Masse aus der Auflösung in heissem Wasser beim Erkalten des Filtrats fast ganz farblose Massen liefert.

Aber durch die Krystallgestalt nicht allein wird die Identität der auf die drei verschiedenen Arten dargestellten Säure bewiesen, sondern auch durch das anderweitige Verhalten gegen dieselben Lösungsmittel.

Die gleiche Löslichkeit der Anilotin- und Nitrosalicylsäure in Wasser hat schon Strecker festgestellt. Aehnliches gilt für deren Löslichkeit in Benzin. 1 Th. wasserfreie Indigsäure löste sich in 5½ Th. Benzin von +21° C., 1 Th. wasserfreie Anilotinsäure in 5,8 Th. Benzin*) von +19° C., 1 Th. wasserfreie Nitrosalicylsäure in nahezu eben so viel. Die Lösung der Säure in Benzin verhält sich in gewisser Beziehung ebenso wie die der Säure in

*) Unter Benzin verstehe ich das Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche aus dem käuflichen sogen. Benzin im Wasserbade überdestilliren.

Aether. Wenn nämlich die wasserhaltige Säure in Benzin gelöst wird, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten diese in den langen nicht bestimmbaren Nadeln wieder aus, wie man sie aus heissem Wasser erhält, während die in Benzin gelöste wasserfreie Säure auch bei freiwilligem Verdampfen an der Luft in den oben beschriebenen dicken wasserfreien Krystallen sich wieder absetzt.

Wenn aber die Lösung der wasserfreien Säure in Aether langsam an der Luft verdunstet, so erhält man stets die langen Nadeln der wasserhaltigen Säure, während beim Verdampfen derselben Lösung unter der Luftpumpe kleine wasserfreie Krystalle resultiren.

Das im Kochen mit der Säure gesättigte Wasser giebt beim Erkalten einen Brei von verfilzten Nadeln der wasserhaltigen Säure und ich habe die entgegengesetzte Angabe Strecker's, dass sich wasserfreie Säure ausscheide, kein einziges Mal beobachtet. Dagegen bilden sich die körnigen Krystalle von wasserfreier Säure in dem kochenden Wasser, wenn das zur Lösung einer bestimmten Menge Säure gewählte Wasser nicht genügend war, sämmtliche Säure zu lösen. Diess gilt für die Nitrosalicyl-, Indig- und Anilotinsäure. Dabei wird ein beträchtlicher Antheil des gelben färbenden Stoffs — wenn man eine stark gelbgefärbte Indigsäure anwendete — ebenfalls unlöslich.

Was den Wassergehalt der Säure anlangt, so muss man ihn wohl zu 3 Aeq. annehmen, obwohl selten die Zahl erhalten wird, welche jenen 3 Aeq. entspricht. Es liegt der Grund davon in der Leichtigkeit, mit welcher an trockner Luft die Säure Wasser abzugeben beginnt und in der Unmöglichkeit, durch starkes Pressen aus der nassen Säure alles mechanisch anhängende Wasser zu entfernen. Nachstehende Zahlen liefern den Beleg dafür.

a) 1,154 Grm. Nitrosalicylsäure wurden zwischen erneuten Fliesspapierlagen so lange gepresst, bis keine Spur Feuchtigkeit zu erkennen war und verloren bei 100° 0,347 = 30 p.C.

b) 0,879 Grm. Anilotinsäure, eben so behandelt, verloren über Schwefelsäure allmählich 0,206 = 23,4 p.C. und bei 100° noch 0,012, in Summa also 24,8 p.C.

c) 0,836 Grm. Anilotinsäure, lange Zeit an der Luft gelegen, verloren 0,02 = 2,4 p.C.

d) 0,902 Grm., kürzere Zeit an der Luft aufbewahrt, verloren bei 100° 0,038 = 10,4, bei 120° 0,104 = 11,5 p.C.

e) 0,787 Grm. Indigsäure verloren über Schwefelsäure allmählich 0,09 = 11,4 p.C. und bei 120° in Summa 0,093 = 11,9 p.C.

f) 1,616 Grm. Anilotinsäure, nur so lange auf Papier an der Luft häufig gewendet, bis sie trocken erschien, verloren über Schwefelsäure 0,175 = 10,8 p.C. und bei 115° in Summa 0,215, also im Ganzen 13,3 p.C.

g) 1,12 Grm. derselben, eben so behandelt, hatten bei 100° 0,146 = 13 p.C. verloren.

Die zu den bisher angeführten Analysen verwendete Säure war aus heissem Wasser krystallisirt.

h) 0,737 Grm. von aus Aether an der Luft verdampfter Säure verloren 0,081 = 11 p.C.

α) 0,422 Grm. der in Benzin gelösten und wieder ausgeschiedenen wasserhaltigen Nitrosalicylsäure verloren bei 100° 0,048 = 11,38 p.C.

β) 0,109 Grm. der in Benzin gelösten und wieder ausgeschiedenen wasserhaltigen Nitrosalicylsäure verloren bei 100° 0,011 = 10,09 p.C.

γ) 0,531 Grm. der in Benzin gelösten und wieder ausgeschiedenen wasserhaltigen Anilotinsäure verloren bei 100° 0,058 = 11,11 p.C.

" " " der in Benzin gelösten und wieder ausgeschiedenen wasserhaltigen Anilotinsäure verloren bei 115° 0,061 = 11,48 p.C.

" " " der in Benzin gelösten und wieder ausgeschiedenen wasserhaltigen Anilotinsäure verloren bei 135° 0,071 = 13,37 p.C.

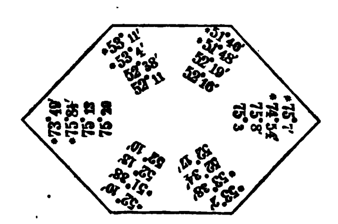
Von allen diesen Analysen stimmen f, g, α und γ am besten mit dem von der Rechnung für die Formel $C_{14}H_5NO_{10} + 3\dot{H}$ verlangten Wassergehalt von 12,86 p.C. Auch lässt sich von der aus Benzin krystallisirten wasserhaltigen Säure das Lösungsmittel leichter abpressen und

durch kürzeres Liegen an der Luft entfernen, ohne dass hierbei Krystallwasser sich entfernt.

Endlich habe ich noch einige Versuche über den Schmelzpunkt der Säure gemacht. Die reine ganz farblose Anilotinsäure schmolz ungefähr bei 225° und erstarrte bei 221° C. (uncorrigirt), die Nitrosalicylsäure, nur äusserst schwach gelblich gefärbt, schmolz bei 226° und erstarrte bei 219°, eine deutlich gelb gefärbte aber ihren sonstigen Eigenschaften nach reine Indigsäure schmolz bei 200° und erstarrte bei 190°. Es scheint also die unbedeutende fremde Beimengung auf den Schmelzpunkt der letzteren einen erheblichen Einfluss zu äussern.

Versuche mit Salzen der Säure.

1) *Das Ammoniaksalz.* Auf dieses habe ich meine besondere Aufmerksamkeit verwendet, weil ich von ihm durch die zu hoffende Messbarkeit seiner Krystalle die sicherste Entscheidung über die Identität der Anilotinsäure mit den beiden andern zu erlangen glaubte. Nun stimmt in der That der Habitus der Ammoniaksalze der drei Säuren völlig überein, aber gut bestimmbare Krystalle habe ich trotz aller Sorgfalt bei der Krystallisation nicht gewonnen. Die grössten Individuen erhielt ich vermittelst einer stark gelben Indigsäure. Die schwach bräunlichgelben sehr glänzenden Krystalle erlaubten jedoch wegen Krümmung ihrer meisten Flächen keine scharfe Messung. Indessen glaubte ich doch, die wiewohl nicht unbedeutenden Abweichungen in den Winkelwerthen correspondirender Kanten nur auf Rechnung unvollkommener Ausbildung der Flächen setzen zu dürfen und halte dafür, die Krystalle als zwei- und eingliedrige bezeichnen zu können.



In vorstehendem Durchschnitt der Säule habe ich die unmittelbar am Goniometer ermittelten Winkelwerthe eingeschrieben und zwar gehören die mit * bezeichneten dem indigsauren, die unbezeichneten dem anilotinsauren Salz an. Die in gleichem Abstand von der Kante befindlichen Zahlen gehören zu Messungen an ein und demselben Krystall.

Die Neigung, welche die schiefe Endfläche zu einer der Abstufungsflächen der Säule hat, konnte nur an einem Individuum in der scharfen Kante gut gemessen werden, und sie betrug 70° 40'.

Sollten sich bei den noch fortzusetzenden Krystallisationen des Ammoniaksalzes für Messungen günstigere Krystalle ergeben, so werde ich gelegentlich das Resultat davon mittheilen.

Die Krystalle aus der Lösung des anilotinsauren Ammoniaks waren einmal ganz farblos, sonst meist ungemein schwach ins Goldgelbe ziehend, unter dem Mikroskop jedoch in jedem einzelnen Individuum farblos. Sie hatten ganz den Habitus der oben beschriebenen, nur waren die Abstumpfungsflächen der Prismenkanten grösser ausgedehnt und die Prismenflächen sehr klein, ausserdem die Krystalle schlanker und länger. Diesen zum Verwechseln gleich, auch in der Farbe, waren die Krystalle des nitrosalicylsauren Ammoniaks.

Die Einerleiheit der dreierlei Ammoniaksalze wurde durch die Analyse festgestellt, indem dieselben durch Salzsäure zersetzt wurden. Aus der im Wasserbad eingedampften Masse zog man mit Aether die Säure aus und bestimmte den Salmiak wie gewöhnlich an Platinchlorid gebunden. Das Salz ist wasserfrei und beginnt bei 150° Ammoniak und wenig darüber auch Säure zu verlieren. Bei 100° schwärzt es sich unter stärkerer Zersetzung, zerlegt sich aber noch nicht ganz dabei. Der geschwärzte Rückstand giebt, mit Wasser ausgekocht, eine gelbe Lösung, welche neben unveränderter Anilotinsäure etwas Pikrinsäure enthält.

Es gaben

0,686 Grm. anilotinsaures Ammon. Verlust bei 100° 0,001, bei 160° 0,213 = 3,1 p.C., 0,673 $PtNH_4Cl_3$ = 11,4 p.C. $\dot{N}H_4$.

1,109 Grm. indigsaures Ammon. Verlust bei 100° 0,001, ferner 1,225 $PtNH_4Cl_3$ = 12,86 p.C. $\dot{N}H_4$.

0,9215 Grm. nitrosalicylsaures Ammon Verlust bei 100° 0,0025, ferner 1,023 $PtNH_4Cl_3$ = 12,91 p.C. $\dot{N}H_4$.

Die Rechnung für $\dot{N}H_4$ $C_{14}H_4NO_9$ verlangt 13 p.C. Man sieht, dass von den 3,1 p.C. Verlust im ersten Fall ein Theil Säure gewesen sein muss.

2) *Das Silbersalz.* Aus den verschiedenen Ammoniaksalzen wurden durch Fällung mittelst Silbernitrat die resp. Silbersalze dargestellt. Anilotin- und salicylsaures Ammoniak lieferten stets, das indigsaure, wenn es möglichst wenig gefärbt war, auch einen blassen Niederschlag von gallertartiger Beschaffenheit, der unter dem Mikroskop seine krystallinische Structur zeigte und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in zusammengruppirten strohgelben Nadeln erhalten wurde. Bei der letzgenannten Operation scheint sich immer, wie auch Chevreul bemerkt, ein wenn auch nur sehr unbedeutender Antheil des Salzes zu zersetzen, denn es bleibt stets ein schwarzer Rückstand auf dem Filter. Stark gefärbtes indigsaures Ammoniak giebt Silberniederschläge, die roth, schmutzigbraun und bläulichroth aussehen. Trotz alledem unterscheiden sich auch diese in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von dem strohgelben Salz. Die Löslichkeit des anilotin- und nitrosalicylsauren Silberoxyds in Wasser hat schon Strecker (a. a. O.) nahezu gleich gefunden, und ich kann diess nur bestätigen; das indigsaure scheint sich fast noch etwas schwieriger zu lösen.

Es gaben

0,959 Grm. rothes indigsaures Silberoxyd 0,46 AgCl = 36,11 p.C. Ag. Die Rechnung verlangt 37,26.

1,12 Grm. fast farbloses nitrosalicylsaures Silberoxyd 0,539 AgCl = 36,2 p.C. Ag. Die Rechnung verlangt 37,26.

0,783 Grm. fast farbloses anilotinsaures Silberoxyd 0,386 AgCl = 37,01 p.C. Ag. Die Rechnung verlangt 37,26.

3) *Das Aethyloxydsalz.* Aus den drei Silbersalzen wurde die Aetherart dargestellt und diese giebt einen nicht minder starken Beleg für die Identität der auf die dreierlei Weisen dargestellten Säure. Denn man mag ein noch so dunkel ausfallendes indigsaures Silberoxyd in die Aetherart überführen, so erhält man schon das erste Mal sogleich oder durch einmaliges Umkrystallisiren ganz farblose lange prächtige Krystalle nitrosalicylsauren Aethyloxyds. Die Darstellung gelingt sehr leicht und mit fast der theoretischen Voraussetzung entsprechender Ausbeute, wenn das betreffende Silbersalz mit etwas überschüssigem Jodäthyl in gelinder Wärme kurze Zeit bei etwa 50—60° digerirt wird. Man destillirt den überschüssigen Jodäther ab, zieht kalt mit Aether oder Benzin, oder kochend mit Weingeist aus und überlässt das von Jodsilber Abfiltrirte der freiwilligen Verdunstung. Obwohl ich auf diese Art aus allen drei Proben sehr grosse und wohl erkennbare lange Prismen erhielt, so waren dieselben doch für die Messung zu mangelhaft. Die Gleichheit des Products wurde nicht nur durch das von Cahours angegebene Verhalten gegen fixe Aetzalkalien, sondern auch durch die Analyse bestätigt.

Es ergaben die Analysen von dem Aether, der a) aus anilotinsaurem, b) aus indigsaurem Silberoxyd dargestellt wurde, folgendes Resultat:

a) 0,2035 Grm. gaben 0,402 $\ddot{C}$ = 51,38 p.C. C und 0,8325 $\dot{H}$ = 4,33 p.C. H. Die Rechnung verlangt C.

b) 0,183 Grm. gaben 0,343 $\ddot{C}$ = 51,26 p.C. C. (Das Wasser ging verloren.)

Die Darstellung des Aethyloxydsalzes ist, wenn auch nicht die billigste, doch sicher die zweckmässigste und kürzeste Methode, um aus einer selbst stark gefärbten Säure eine Verbindung zu erhalten, aus welcher sich auf einfache Art eine farblose Säure gewinnen lässt. Denn die Farbstoffe bleiben in der Mutterlauge, aus welcher der Aether auskrystallisirt, und am besten wendet man als Lösungsmittel Benzin an.

4) *Die Barytsalze.* Weil ich zufällig beim Ausgang meiner Untersuchungen über die Anilotinsäure zuerst auf die Darstellung des Barytsalzes fiel und die zuerst erhaltenen nicht mit den bekannten nitrosalicylsauren übereinstimmten, entstanden in mir Zweifel über die Identität der in Rede stehenden Säuren, wie ich diess früher (s. dies. Journ. LXXIV, 182) schon mittheilte. Ich habe mich indessen durch weitere Versuche überzeugt, dass auch in den Barytverbindungen die Identität der drei Säuren vorhanden ist, und dass es nur verschiedene Verbindungen giebt mit verschiedenem Wassergehalt. Die von mir dargestellten werde ich der Reihe nach beschreiben.

a) Das neutrale Salz erhält man durch genaues Absättigen der Säure mit Barytwasser oder durch Kochen mit kohlensaurem Baryt, bequemer durch Kochen des Ammoniaksalzes bis zu seiner nicht völligen Zersetzung mit Barytwasser. Es scheidet sich, mittelst ganz farbloser Anilotinsäure dargestellt, in blassgelben, mittelst gefärbter Indigsäure oder Nitrosalicylsäure in goldgelben bis rothgelben warzenförmig zusammengehäuften Nadeln aus. Es ist nicht eben leicht löslich in Wasser, wie Strecker angiebt, denn es bedarf 96,6 Th. Wasser von $+19^{0}$ C. zu seiner Lösung, aber viel weniger heisses Wasser. In schönen langen Prismen mit schiefer Endfläche erhielt ich es nur zwei Mal aus der Mutterlauge des gleich nachher zu beschreibenden Salzes b, wenn nämlich nicht ein hinreichender Ueberschuss von Barytwasser zugesetzt war. Bei dieser Gelegenheit zeigte sich recht deutlich an den gut erkennbaren, wiewohl nicht messbaren, Krystallen die in Rede stehende Identität der Anilotinsäure; denn die einen Krystalle stammten aus Anilotinsäure, die andern aus Indigsäure. Es gelang aber nicht, obwohl ich eine ziemlich reichliche Quantität davon besass, sie durch Umkrystallisiren aus blossem Wasser wieder zu erhalten, vielmehr bildeten sich dabei immer die kleinen blassgelben Nadeln, unter denen auch sonst gewöhnlich das neutrale Barytsalz sich darbietet.

Die frühern Analysen einiger Barytsalze (s. dies. Journ. LXXIV, 183), welche mich an der Identität der Anilotinsäure irre gemacht hatten, sind sicherlich mit nicht ganz reinem Salz angestellt gewesen, obwohl ich diess nicht controliren konnte, wenigstens bis auf eine Verbindung. Ich habe darum um so zahlreichere Analysen von neu dargestellten Barytsalzen angestellt und diese sind sämmtlich Belege für die Gleichheit der Säuren. Rücksichtlich der Zusammensetzung des neutralen Barytsalzes stimme ich Strecker's Annahme bei, dass dasselbe aus

$$\dot{B}aC_{14}H_4NO_9 + 4\dot{H}$$

bestehe und sein Krystallwasser bei 140—150° verliere, wenn man lange genug die Erwärmung fortsetzt. Jenseits 160° steigt der Verlust allmählich mit zunehmender Wärme, indem sich Säure verflüchtigt, aber eine völlige Abdestillation letzterer ist ohne verpuffende Zersetzung nicht möglich. Schnell erhitzt verbrennt das Salz wie Schiesspulver. Dasselbe gilt von dem basischen Salze.

Die Rechnung verlangt als Zusammensetzung in 100 Th.:

	Atomgew.		Mittel aus 4 Anal.	Mittel aus 7 Anal.
Säure	174	60,74	—	—
$\dot{B}a$	76,6	26,7	—	25,76
$\dot{H}_4$	36,0	12,56	12,51	—

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,406 Grm. anilotinsaures Salz (aus Anilotinsäure und $\dot{B}a\ddot{C}$ dargestellt) gaben bis 150° 0,052 = 12,8 p.C. $\dot{H}$ und 0,153 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 24,7 p.C. $\dot{B}a$.

0,63 Grm. anilotinsaures Salz (aus Anilotinsäure und $\dot{B}a\ddot{C}$ dargestellt) gaben 0,273 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 25,4 p.C. $\dot{B}a$.

0,75 Grm. anilotinsaures Salz (aus Anilotinsäure und $\dot{B}a\ddot{C}$ dargestellt) gaben bis 150° 0,092 = 12,33 p.C. $\dot{H}$ und 0,306 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 25,5 p.C. $\dot{B}a$.

0,101 Grm. anilotinsaures Salz (aus Anilotinsäure und $\dot{Ba}\ddot{C}$ dargestellt) gaben 0,035 $\dot{Ba}\ddot{C}$ = 26,8 p.C. $\dot{Ba}$.

1,1045 Grm. anilotinsaures Salz (aus anilotinsaurem Ammoniak mit kochendem $\dot{Ba}\dot{H}$ bis zur nicht völligen Zersetzung dargestellt) gaben bis 160° 0,1375 = 12,4 p.C. $\dot{H}$ und 0,444 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 26,44 p.C. $\dot{Ba}$.

0,238 Grm. anilotinsaures Salz (aus anilotinsaurem Ammoniak mit kochendem $\dot{Ba}\dot{H}$ bis zur nicht völligen Zersetzung dargestellt) gaben 0,161 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 25,05 p.C. $\dot{Ba}$.

0,12 Grm. anilotinsaures Salz (grosse Prismen) gaben bis 150° 0,015 = 12,5 p.C. $\dot{H}$.

0,878 indigsaures Salz (aus $\dot{Ba}\ddot{C}$ und Indigsäure gewonnen) gaben bis 160° 0,101 = 11,5 p.C. $\dot{H}$ und 0,355 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 26,4 p.C. $\dot{Ba}$.

b) Das basische Salz erhält man theils auf die schon von frühern Experimentatoren angegebene Weise durch Fällen der in Wasser gelösten Säure mit überschüssigem Barytwasser in der Kälte oder Hitze (α), theils durch Fällung einer mit Chlorbaryum (β) oder salpetersaurem Baryt (γ) vermischten Lösung des Ammoniaksalzes mit Ammoniak. Das Ansehen und die Zusammensetzung dieser Salze stimmen überein, mag man eine der eben angeführten Darstellungsmethoden wählen und Anilotin- oder Nitrosalicyl- oder Indigsäure, im letzten Falle nur ist die Farbe etwas dunkler. Das so erhaltene citronengelbe Salz bietet unter dem Mikroskop das Ansehen kleiner blassgelber Prismen, oft von der Gestalt der *Navicula*, mehr oder weniger lang, lufttrocken glitzert es wie Jodblei.

Seine Zusammensetzung ist wie Marchand angiebt

$$\dot{Ba}C_{14}H_4NO_9 + \dot{Ba}\dot{H} + 4\dot{H},$$

in 100 Th.

	Atomgew.		Mittel aus 4 Anal.
$\dot{Ba}_2$	153,2	41,2	41,14
$\dot{H}$	9,0	2,4	—
$\dot{H}_4$	36,0	9,6	9,39

Die Analysen ergaben

1,118 Grm. nach Methode (α), gewonnen mittelst Anilotinsäure, gaben bis 160° 0,1115 = 9,97 p.C., bis 200° 0,023 = 2,06 p.C. $\dot{H}$.

0,097 Grm. nach Methode (α), gewonnen mittelst Anilotinsäure, gaben bis 180° 0,008 = 8,3 p.C. $\dot{H}$ und 0,05 $\dot{Ba}\ddot{C}$ = 40 p.C. $\dot{Ba}$.

0,017 Grm. nach Methode (α), gewonnen mittelst Anilotinsäure, gaben bis 180° 0,008 = 8,3 p.C. $\dot{H}$ und 0,009 $\dot{Ba}\ddot{C}$ = 41,1 p.C. $\dot{Ba}$.

0,987 Grm. nach Methode (β), gewonnen mittelst Indigsäure, gaben bis 180° 0,094 = 9,52 p.C. $\dot{H}$ und 0,634 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 42,1 p.C. $\dot{Ba}$.

0,282 Grm. nach Methode (γ), gewonnen mittelst Indigsäure, gaben bis 160° 0,044 = 9,8 p.C. $\dot{H}$ und 0,282 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 41,34 p.C. $\dot{Ba}$.

c) Dieses basische Salz habe ich zwei Mal frei von Krystallwasser erhalten, aber es gelang mir nicht öfter, wenn ich auch anscheinend denselben Weg zu seiner Darstellung wieder einschlug. Doch vermuthe ich, dass bisweilen bei der Gewinnung von b aus heissen Lösungen sich ein Antheil desselben mit dem wasserhaltigen zugleich bildet; denn ich habe einige ältere Analysen solchen Salzes in meinem Journal vorgefunden, bei denen der Wassergehalt zwischen 4 und 5,8 p.C. und der Barytgehalt 42 und 43 p.C. schwankte. Da ich aber damals das ganze Material verbraucht hatte, ehe ich es mikroskopisch untersuchen konnte, so vermochte ich nicht meine Vermuthung zu bestätigen.

Die beiden Fälle, in denen ich das wasserfreie Salz erhielt, waren folgende: 1) Es wurde Anilotinsäure mit kohlensaurem Baryt, und da die Lösung zu langsam fortschritt, zugleich mit Barytwasser gekocht, der dabei entstandene Niederschlag mit Salmiak bis zur völligen Lösung erhitzt und die siedende Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Sogleich schied sich ein schweres

goldgelbes und glitzerndes Pulver aus, welches unter dem Mikroskop in Gestalt dicker gelber Prismen völlig homogen erscheint. Das andere Mal war Indigsäure mit nicht überschüssigem Barytwasser heiss gefällt, wobei Salz b resultirte, und aus dem Filtrat hatten sich neben schönen Prismen des neutralen Salzes die charakteristischen kurzen gelben Prismen des in Rede stehenden basischen ausgeschieden, aber nur in sehr geringer Menge, während ich aus dem zuerst erwähnten Versuche mit der Anilotinsäure mehr als 12 Grammen Salz erhielt.

Dieses basische Salz hat die Zusammensetzung:

$$\dot{Ba}C_{14}H_4NO_9 + \dot{Ba}\dot{H},$$

in 100 Th.:

	Atomgew.		Mittel aus 3 Anal.	Mittel aus 2 Anal.
Ba_2	153,2	45,55	45,4	—
Säure	174,0	—	—	—
$\dot{H}$	9,0	2,67	—	2,38

Resultate der Analysen:

1,016 Grm. gaben bei 200° 0,023 Grm. = 2,25 p.C. $\dot{H}$ und 0,701 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 45,9 p.C. $\dot{Ba}$.

1,117 Grm. gaben bei 200° 0,028 Grm. = 2,5 p.C. $\dot{H}$ und 0,762 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 44,8 p.C. $\dot{Ba}$.

0,119 Grm. gaben 0,066 $\dot{Ba}\ddot{C}$ = 45,6 p.C. $\dot{Ba}$.

Nach dem Bisherigen wird wohl über die Identität der Anilotinsäure mit der Nitrosalicyl- und Indigsäure kein Zweifel mehr gestattet sein. Die Frage, ob man die Säure als eine ein- oder zweibasige ansehen solle, entscheidet sich zu Gunsten der Monobasicität, weil die völlig neutral reagirende Aetherart und das Silbersalz hauptsächlich dafür sprechen. Auch ist es mir nicht gelungen, ausser dem oben beschriebenen Ammoniaksalz, welches ebenfalls neutral reagirt, ein anderes saures darzustellen. Wenn daher *Gmelin* auf Grund des basischen Barytsalzes und eines

Bleisalzes die Säure zweibasig ansieht, so scheint diess vorläufig nicht hinlänglich gerechtfertigt. Inzwischen bin ich noch mit weitern Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und einige krystallisirte Salze anderer Basen habe ich schon gewonnen, die vielleicht einigen Aufschluss geben.

LXXXIII.

Die Rübensäure des Zuckerrübensaftes und ein neues Verfahren den Gehalt an Citronensäure im Zuckerrübensafte zu ermitteln.

Von

Friedrich Michaëlis in Magdeburg.

Bei meinen Analysen von Zuckerrübensäften habe ich den Gehalt an Oxalsäure und Citronensäure dadurch bestimmt, dass ich den Rübensaft mit Bleiessig fällte, diesen Niederschlag mit Hydrothionsäure zerlegte, die dadurch erhaltene Flüssigkeit zur Entfernung der Hydrothionsäure im Wasserbade verdampfte, dann mit Ammoniak alkalisch machte, diese Flüssigkeit zuerst mit essigsaurer Magnesia, dann mit essigsaurem Kalk fällte und zu der nach diesen Fällungen erhaltenen Flüssigkeit Aetzkalk setzte, die Flüssigkeit filtrirte und zur Gewinnung des citronensauren Kalkes zum Sieden brachte.

Wurde die vom citronensauren Kalke getrennte Flüssigkeit mit concentrirtem Essig sauer gemacht, so gab sie mit Galläpfeltinctur Proteïnsubstanzen zu erkennen. Durch Bleizucker wurde die Flüssigkeit nicht gefällt, jedoch entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, wenn die mit Bleizucker versetzte Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht wurde. Salpetersaures Silber brachte Anfangs keine Fällung hervor, die Flüssigkeit wurde jedoch bald

gelblich, dann bildete sich in der Flüssigkeit eine gelbliche zusammenhängende Wolke, die mit der Zeit dichter wurde, eine orange Farbe annahm, sich als eine nicht unbeträchtliche Masse am Boden des Gefässes ablagerte und hier braun und zuletzt schwarz wurde.

Die gefällte schwarze Masse gab mit Ammoniak eine braune Auflösung von Proteïnsubstanzen und Chlorsilber und hinterliess, wie es mir schien, ungelöstes metallisches Silber.

Ich schloss aus diesen Erscheinungen auf eine eigenthümliche Säure im Rübensafte und nannte sie Rübensäure.

Im verflossenen Winter habe ich Rüben aus Sachsendorf im Oderbruche analysirt und bei dieser Analyse zur Bestimmung der Oxalsäure, Citronensäure und Rübensäure einen andern Weg eingeschlagen. Der Saft dieser Rüben wurde mit concentrirtem Essig sauer gemacht und zur Ausscheidung von Proteïnsubstanzen bis 94° C. erwärmt. Hierauf wurde filtrirt und der filtrirte Saft mit Ammoniak alkalisch gemacht. Diese Flüssigkeit wurde, wie früher, zuerst mit essigsaurer Magnesia, dann mit essigsaurem Kalk gefällt. Hierauf wurde durch Sieden die citronensaure Kalkerde ausgeschieden und nun die durch concentrirten Essig angesäuerte Flüssigkeit mit essigsaurem Silber versetzt. Die Flüssigkeit wurde braun, es setzte sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Auf einem Filter gesammelt löste sich derselbe vollkommen in Ammoniak ohne reducirtes Silber zu hinterlassen.

Die Bestimmung der Oxalsäure, Citronensäure und Rübensäure wurde hierauf durch Fällung des Saftes mit Bleiessig, Zerlegung des Bleiniederschlags mit Hydrothionsäure und Behandlung der gewonnenen Flüssigkeit auf die früher angegebene Weise wiederholt und nun fand ich, dass der durch Silber gebildete schwarze Niederschlag bei Behandlung mit Ammoniak nicht metallisches Silber, sondern Schwefelsilber ungelöst zurückliess. Es stellte sich also heraus, dass die Proteïnsubstanzen bei der Behandlung mit Hydrothionsäure Schwefel aufnehmen, der nicht durch das Verdampfen der sauren Flüssigkeit im

Wasserbade entfernt und nicht durch Blei schwarz gefällt wird, der aber bei der Gegenwart von salpetersaurem oder essigsaurem Silber das Silberoxyd in Schwefelsilber verwandelt.

Die von mir im Rübensafte angegebene Rübensäure ist also nicht vorhanden.

Neben diesem Resultate habe ich bei der Untersuchung der Sachsendorfer Rüben ein sehr empfehlungswerthes Verfahren zur Bestimmung der Citronensäure aufgefunden. Da nämlich die beiden vorstehenden Versuche mir nur eine sehr geringe Menge citronensauren Kalk gegeben hatten, so wurde zu einer genauern Bestimmung der Citronensäure ein Versuch in der Art angestellt, dass eine aus dem Safte erhaltene und wie vorstehend von der Phosphorsäure und Oxalsäure getrennte ammoniakalische Flüssigkeit im Wasserbade bis sie neutral reagirte verdampft, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Bleiessig gefällt wurde.

Der so gewonnene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst und mit Hydrothionsäure zerlegt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Extractdicke verdampft. Diess Extract wurde mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdampfen reine weisse krystallisirte Citronensäure. Die Citronensäure ist nämlich in Aether löslich und nicht unlöslich, wie in den Lehrbüchern angegeben wird.

Der Rückstand von der Behandlung mit Aether wurde mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung enthielt keine Citronensäure. Der in Alkohol unlösliche Rückstand bestand aus Legumin und phosphorsaurem und citronensaurem Kalk. Er wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung im Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, der geglühte Rückstand wurde wieder mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, diese Lösung wieder verdampft und dieser Rückstand wieder geglüht. Das Geglühte wurde mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und aus dem Gehalte derselben an Chlorcalcium die Menge des vorhanden gewesenen citronensauren Kalkes und die

in ihm befindlich gewesene Citronensäure berechnet, welche durch Hinzurechnung des Gewichts der krystallisirten Citronensäure die Menge der im Safte befindlichen Citronensäure angab.

LXXXIV.

Ueber die Verbindungen der Ameisensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden.

Von

A. Souchay und C. Groll.

Die Verbindungen der Ameisensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden wurden zuerst von Richter, Göbel, Suersen untersucht. Die schon ältern Arbeiten derselben haben jedoch manches Unvollständige, oft sogar sich Widersprechende, was durch neuere Arbeiten noch nicht vollständig ergänzt und aufgeklärt ist. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, die Angaben über die ameisensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden zu vervollständigen und zugleich die unrichtigen Angaben zu berichtigen.

1) *Ameisensaures Kali.* Das Salz wurde durch Sättigen von reiner Ameisensäure mit kohlensaurem Kali dargestellt. Es krystallisirt schwierig in rhombischen Säulen oder rhombischen Pinakoiden. Die Krystalle sind wasserfrei, zerfliessen an der Luft und sind in Wasser leicht, in Alkohol und Aether etwas schwieriger löslich. Das Salz verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 150° C. und wird bei anfangender Glühhitze unter Entwickelung von Kohlenoxydgas zersetzt.

1,8605 Grm. Salz (in rhombischen Säulen krystallisirt) gaben 1,6460 Grm. Chlorkalium = 1,0398 Grm. Kali = 55,88 p.C. Kali. Dieses Kali bindet 0,8161 Grm. C_2HO_3 = 43,87 p.C. Ameisensäure.

1,3271 Grm. Salz (in rhombischen Pinakoiden krystallisirt) gaben 1,1721 Grm. Chlorkalium = 0,7404 Grm. Kali = 55,79 p.C. Kali. Dieses Kali bindet 0,5815 Grm. C_2HO_3 = 43,81 p.C. Ameisensäure.

		Berechnet	Gefunden.	
KO	47,11	56,01	55,88	55,79
C_2HO_3	37	43,99	43,87	43,81
	84,11	100,00	99,75	99,60

Es stimmt also die von uns gefundene Zusammensetzung nicht mit der von Richter gefundenen überein, welcher 61,09 p.C. Kali darin angiebt.

2) *Ameisensaures Natron.* Wir erhielten das Salz durch Sättigen von reiner Ameisensäure mit kohlensaurem Natron. Es krystallisirt, leichter als das Kalisalz, in rhombischen Säulen mit zugeschärften Seitenflächen und rhombischen Pinakoiden. Die Krystalle waren wasserfrei, veränderten sich nicht in trockner Luft, sie sind in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol von 80 p.C. etwas schwieriger löslich, in Aether unlöslich.

Bei 200° C. schmilzt das Salz ohne Zersetzung, dieselbe beginnt erst bei anfangender Glühhitze unter Aufblähen und Entwickelung von Kohlenoxydgas; der Rückstand ist kohlehaltiges kohlensaures Natron.

1,4750 Grm. Salz gaben 1,2635 Grm. Chlornatrium = 0,6700 Grm. Natron = 45,42 p.C. Natron; dieses bindet 0,7997 Grm. Ameisensäure = 54,21 p.C. Ameisensäure.

2,0440 Grm. Salz gaben 1,7535 Grm. Chlornatrium = 0,9298 Grm. Natron = 45,49 p.C.; dieses bindet 1,1098 Grm. Ameisensäure = 54,29 p.C.

		Berechnet	Gefunden.	
NaO	31	45,59	45,42	45,49
C_2HO_3	37	54,41	54,21	54,29
	68	100,00	99,63	99,78

Das Salz besitzt demnach die Formel: NaO, C_2HO_3.

Das von Göbel untersuchte Salz mit 2 Aq. erhielten wir ebenfalls einmal; es verwitterte aber so schnell, dass wir eine Analyse davon nicht anstellen konnten. Bei allen spätern Versuchen, das Salz darzustellen, erhielten wir immer die wasserfreie Verbindung.

3) *Ameisensaures Lithion.* Dieses Salz krystallisirt in grossen, schönen, oft zolllangen rhombischen Prismen. Die Krystalle sind luftbeständig und nehmen auch über Schwefelsäure nichts an Gewicht ab; bei 100° C. verwittern sie und verlieren ihre 2 Aeq. Wasser. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol und Aether.

1,7370 Grm. lufttrocknes Salz gaben 1,3510 Grm. schwefelsaures Lithion = 0,3675 Grm. Lithion = 21,17 p.C.; dieses bindet 0,9095 Grm. Ameisensäure = 52,39 p.C.; Rest = 0,4600 Grm. Wasser = 26,44 p.C.

1,2171 Grm. Salz gaben 0,9456 Grm. schwefelsaures Lithion = 0,2573 Grm. Lithion = 21,14 p.C.; dieses bindet 0,6367 Grm. Ameisensäure = 52,31 p.C.; Rest = 0,3230 Grm. Wasser = 26,54 p.C.

		Berechnet.	Gefunden.	
LiO	14,95	21,37	21,17	21,14
C_2HO_3	37,00	52,89	52,39	52,31
2 Aq.	18,00	25,74	26,44	26,54
	69,95	100,00	100,00	99,99

Das Salz besitzt mithin die Formel: $LiO, C_2HO_3 + 2$ Aq.

4) *Ameisensaures Ammon.* Dieses Salz krystallisirt in rhombischen beinahe rectangulären Tafeln, die federartig vereinigt sind. Die Krystalle sind wasserfrei, etwas zerfliesslich, lösen sich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol und Aether. Das trockne Salz schmilzt bei 100° C., verliert Ammoniak und verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen fast vollständig. Bei 180° C. zersetzt es sich, wie schon bekannt, in Blausäure und Wasser.

1,1415 Grm. unter dem Exsiccator getrocknetes Salz gaben 0,9675 Grm. Chlorammonium = 0,4705 Grm. Ammon = 42,22 p.C.; dieses bindet 0,6695 Grm. Ameisensäure = 58,55 p.C.

1,4005 Grm. Salz gaben 1,1880 Grm. Chlorammonium = 0,5777 Grm. Ammon = 41,24 p.C.; dieses bindet 0,8221 Grm. Ameisensäure = 58,70 p.C.

		Berechnet.	Gefunden.	
NH_4O	26	41,27	41,22	41,24
C_2HO_3	37	58,73	58,65	58,70
	63	100,00	99,87	99,94

Die Formel des Salzes ist demnach: NH_4O, C_2HO_3.

5) *Ameisensaurer Baryt.* Dieses Salz bildet grosse, starkglänzende rhombische Säulen. Die Krystalle sind wasserfrei, luftbeständig, lösen sich in etwa 4—5 Theilen Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Das Salz wird bei anfangender Glühhitze zersetzt und entwickelt alsdann den Geruch nach gebranntem Zucker.

4,0638 Grm. lufttrockenes Salz gaben 3,5217 Grm. BaO, CO_2 = 2,73835 Grm. BaO, CO_2 = 67,38 p.C. BaO; dieser bindet 1,32287 Grm. Ameisensäure = 32,55 p.C.

		Berechnet.	Gefunden.
BaO	76,59	67,48	67,38
C_2HO_3	37,00	32,57	32,55
	113,59	100,00	99,93

Das Salz hat also die schon von Göbel (Gmelin IV, p. 234) und Heusser (Pogg. Ann. LXXXIII, 37) angegebene Zusammensetzung.

6) *Ameisensaurer Strontian.* Das Salz, durch Sättigen von Ameisensäure mit kohlensaurem Strontian erhalten, krystallisirt in schönen, durchsichtigen, starkglänzenden 6seitigen rhombischen Säulen mit oben dachförmig abgestumpften Flächen. Die Krystalle sind wasserhaltig, luftbeständig, lösen sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Bei 100° C. werden die Krystalle undurchsichtig und verlieren ihr Wasser, bei 200° C. zerfallen sie, ohne einen weitern Gewichtsverlust, zu einem weissen Pulver.

3,1445 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,5320 Grm. = 16,91 p.C. Wasser, ferner lieferten sie 2,1705 Grm. kohlensauren Strontian = 1,552238 Grm. Strontian = 48,41 p.C.; dieser bindet 1,0901 Grm. Ameisensäure = 34,66 p.C.

1,4487 Grm. Salz verloren bei 100° C. getrocknet 0,2435 Grm. Wasser = 16,81 p.C., und lieferten ferner 1,0003 Grm. kohlensauren Strontian = 0,70161 Grm. Strontian = 48,43 p.C.; dieser bindet 0,50243 Grm. Ameisensäure = 34,68 p.C.

		Berechnet.	Gefunden.	
SrO	51,67	48,44	48,41	48,43
C_2HO_3	37,00	34,69	34,66	34,68
2 Aq.	18,00	16,87	16,91	16,81
	106,67	100,00	99,98	99,92

Die Formel des Salzes ist also $SrO, C_2HO_3 + 2$ Aq., wie auch schon Heusser (Pogg. Ann. LXXXIII) gefunden hat und nicht wie Göbel (Gmelin IV, p. 234) angiebt, $SrO, C_2HO_3 + 4$ Aq.

7) *Ameisensaurer Kalk.* Dieses Salz krystallisirt schwierig in rhombischen Säulen mit zugespitzten Endflächen. Das Salz ist wasserfrei, luftbeständig, in 8—10 Theilen Wasser löslich, in Weingeist und Aether unlöslich.

1,3040 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,5615 Grm. Kalk = 43,05 p.C.; dieser bindet 0,7419 Grm. Ameisensäure = 56,89 p.C.

		Berechnet.	Gefunden.
CaO	28	43,07	43,05
C_2HO_3	37	56,93	56,89
	65	100,00	99,94

Das Salz besitzt also die schon von Heusser (a. a. O.) gefundene Formel.

8) *Ameisensaure Magnesia.* Die ameisensaure Magnesia, durch Sättigen von Ameisensäure mit kohlensaurer Magnesia erhalten, krystallisirt in mikroskopischen rhombischen Prismen und Octaëdern. Das Salz ist wasserhaltig, verwittert etwas an der Luft, ist in etwa 13 Theilen Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

Bei 100° C. verliert das Salz vollständig seinen Wassergehalt.

1,7415 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. getrocknet 0,4255 Grm. Wasser = 24,43 p.C., ferner lieferten sie 0,4645 Grm. Magnesia = 26,66 p.C.; diese bindet 0,8593 Grm. Ameisensäure = 49,32 p.C.

1,3355 Grm. Salz verloren bei 100° C. getrocknet 0,3266 Grm. Wasser = 24,45 p.C.; ferner gaben sie 0,3540 Grm. Magnesia = 26,50 p.C.; diese binden 0,6549 Grm. Ameisensäure = 49,04 p.C.

		Berechnet.	Gefunden.	
MgO	20	26,66	26,66	26,50
C_2HO_3	37	49,34	49,32	49,04
2 Aq.	18	24,00	24,43	24,45
	75	100,00	100,41	99,99

Das Salz besitzt also die Formel $MgO, C_2HO_3 + 2$ Aq. und nicht wie Richter und Göbel angeben, MgO, C_2HO_3.

Bei allen Versuchen das wasserfreie Salz darzustellen, erhielten wir immer das wasserhaltige. Es ist also einigermaassen unwahrscheinlich, dass das wasserfreie Salz existirt.

Indem wir hiermit unsere Mittheilungen schliessen, statten wir Herrn Professor Fresenius, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, unsern Dank ab für die freundliche Unterstützung, welche er uns während der Ausführung derselben angedeihen liess.

LXXXV.

Ueber die Wirkung des Schwefelchlorürs auf die Oele.

Von

Z. Roussin.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 22.) p. 877.)

Mischt man ein Pflanzenöl mit ungefähr $\frac{1}{30}$ seines Volumens Schwefelchlorür, so löst sich letzteres vollkommen darin auf, nach einigen Augenblicken erhitzt sich das Gemisch und wird so klebrig, dass man oft das Gefäss umwenden kann, ohne dass der Inhalt ausläuft.

Bei Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volum Chlorschwefel treten die erwähnten Erscheinungen in höherem Grade ein. Die Temperatur des Gemisches steigt bald auf 50—60°, es entwickeln sich einige Blasen von Chlorwasserstoffgas, die ganze Masse wird plötzlich fest, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren und nimmt die Consistenz des Kautschuks an. Dieses Product besitzt einige Elasticität und zieht sich nach dem Festwerden ein wenig zusammen, bei Behandlung mit destillirtem Wasser verliert es aber seine Durchsichtigkeit und wird undurchsichtig weiss. Nach

einigen Tagen ist es ganz in eine weisse, etwas zerreibliche, elastische Masse umgewandelt, welche dem ursprünglichen Product nicht mehr ähnlich ist, und eher für ein organisirtes Product gehalten verden könnte. Wenn man ein Gemisch von 1 Th. Chlorschwefel und 9 Th. Oel macht und statt freiwilliges Erstarren abzuwarten, dasselbe erhitzt, so tritt gegen 60° eine ziemlich starke Reaction ein, es entwickelt sich Chlorwasserstoffgas, die ganze Masse wird in ein elastisches schwammiges Product umgewandelt, das gewissen kryptogamischen Vegetationen sehr ähnlich sieht und beim Weichen unter Wasser weisser wird, ohne seine Form zu ändern.

Alle diese Producte widerstehen der Einwirkung kochender, verdünnter oder concentrirter Alkalien, ebenso sind ohne Wirkung Ammoniak und verdünnte Säuren. Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Oele scheinen sie weder zu verändern, noch zu lösen.

Sie bleiben bei einer Temperatur von 150° fest und unverändert, einige Grade höher fangen sie an zu einer braunen Flüssigkeit zu schmelzen und weissliche saure Dämpfe auszustossen. Ich hatte nicht Zeit, diese Producte zu untersuchen. Nach langem Kochen mit alkalischen Lösungen, wiederholtem Waschen mit verdünnten Säuren und kochendem Wasser enthalten sie noch Schwefel und Chlor in beträchtlicher Menge. In diesem Zustande ertheilt ihnen die geringste Erschütterung eine eigenthümliche, wurmförmige und einige Zeit andauernde Bewegung.

LXXXVI.

Wirkung des Schwefelchlorürs auf die Oele oder Vulkanisiren der Oele.

Von

Perra.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 22.) p. 878.)

Der Chlorschwefel verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Leinöl, sowie mit andern Oelen.

Wenn man 100 Th. Leinöl und ungefähr 25 Th. Chlorschwefel mischt, so erhält man eine Verbindung von grösstmöglichster Härte. 100 Th. Oel und 15—20 Th. Chlorschwefel geben ein weiches Product.

100 Th. Leinöl und 5 Th. Schwefelchlorür verdicken das Oel nur, ohne es hart zu machen. In diesem Zustand ist es löslich in allen Lösungsmitteln der gewöhnlichen Oele, was bei den andern Verbindungen nicht der Fall ist, dieselben schwellen nur auf und geben etwas Schwefel an die Lösungsmittel ab.

Wenn man ein bestimmtes Gewicht Leinöl mit dem 30—40fachen Schwefelkohlenstoff mischt und dann den 4. Theil vom Gewicht des Oels an Chlorschwefel zusetzt, so erhält man ein Product, welches einige Tage flüssig bleibt. Wenn man die auf solche Weise in Schwefelkohlenstoff gelöste Verbindung auf Glas oder Holz etc. tröpfelt, so verdampft der Schwefelkohlenstoff augenblicklich und man erhält einen Firniss.

Ein mit Schwefel gesättigter Chlorschwefel ist tauglicher zu diesen Verbindungen als ein nicht gesättigter.

Um diese Mischungen und Verbindungen darzustellen muss man auf folgende Weise verfahren: Man giesst den Chlorschwefel rasch in das Oel und schüttelt, um eine gleichförmige Mischung zu erzielen. Nach und nach erhitzt sich das Gemenge, es bildet sich die Verbindung und das Oel erhärtet oder bildet eine weiche Masse, je nach der zugesetzten Menge des Chlorschwefels. Man muss

nur kleine Mengen auf einmal bereiten und Temperaturerhöhung vermeiden, weil dadurch Schwefelchlorür verflüchtigt wird und in der Masse Blasen entstehen oder das Oel geschwärzt und verkohlt wird. Sobald die beiden Substanzen innig gemischt sind, giesst man das Gemisch auf eine Glasplatte oder einen andern polirten Körper, streicht sie gleichmässig aus und erhält dann nach 5—6 Minuten, je nach der Lufttemperatur, die fertige Verbindung des Oels. Man macht darauf mit einer Messerspitze die eine Ecke dieses Häutchens los und kann nun dieselbe leicht und ohne Zerreissen ablösen. Man kann mehrere Schichten übereinander anbringen, welche sich zusammen verbinden, wenn die neue Schicht erst aufgetragen wird, sobald die vorige des erhärteten Oels abgekühlt ist und man Feuchtigkeit vermeidet, wodurch das Schwefelchlorür zersetzt wird.

Nach diesem Verfahren habe ich kleine Schachteln, Messergriffe etc. dargestellt. Man kann Platten von ziemlicher Festigkeit erhalten, wenn man in das erhärtende Oel ein Drahtgewebe bringt, was leicht zu machen ist, indem man auf einer Glastafel ein sehr dünnes Drahtnetz ausspannt, und dann das präparirte Oel so aufgiesst, dass es das Drahtgewebe bedeckt.

Alle aus den Mischungen von Chlorschwefel und Oel gefertigten Producte behalten ihre Durchsichtigkeit, wenn sie nach dem Formen in einer Trockenstube oder an einem andern warmen Ort gebracht werden, damit der Chlorschwefel verdampft und die Feuchtigkeit abgehalten wird, welche den Chlorschwefel zersetzt und daraus Schwefel niederschlägt. Diese harten Verbindungen von Schwefelchlorür und Oel widerstehen den atmosphärischen Einflüssen, ich habe sie mehrere Jahre der Witterung ausgesetzt. Der vulkanisirte Kautschuk ist bekanntlich in der Kälte weich, diese Verbindungen aber, welche als wirklich vulkanisirte Oele zu betrachten sind, bleiben steif und zerbrechlich; leider haftet ihnen lange Zeit ein ziemlich unangenehmer Geruch an.

Ich habe mich lange Zeit bemüht, diese Verbindungen des Oels mit Chlorschwefel eben so hart wie gehärteten

Kautschuk zu machen, aber leider vergebens. Fast alle Substanzen, welche man diesen Verbindungen beimischen kann, werden durch den Chlorschwefel verändert und machen die Verbindung härter.

Glücklicher war ich mit dem Färben dieser Verbindungen, ich habe die verschiedensten Farben, auch geäderte, marmorähnliche Massen erhalten. Man braucht nur ein wenig Farbe dem Oele zuzusetzen, ehe man das Schwefelchlorür hinzubringt; manche Farben werden freilich durch letzteres zersetzt.

Diese Verbindungen von Oel und Schwefelchlorür, d. h. die vulkanisirten Oele widerstehen sehr gut den Mineralsäuren und Alkalien im verdünnten Zustande, im concentrirten verseifen sie den fetten Körper mit der Zeit. Bei ungefähr 120° bräunen sie sich, in etwas höherer Temperatur schmelzen sie unter Schwärzung. Dieses vulkanisirte Oel eignet sich sehr gut zum Formen und liefert sehr scharfe Abdrücke; es führt seinen Firniss mit sich, nutzt sich ab und bleibt immer glatt und polirt. Es besitzt sehr elektrische Eigenschaften und könnte desshalb zu Scheiben für Elektrisirmaschinen benutzt werden.

Auf Gewebe konnte dieses Oel nicht angebracht werden, weil es immer saure Reactionen behält, wodurch die Gewebe zerstört werden; dagegen lässt sich Holz damit belegen, wenn es zuvor rauh gemacht worden ist, und man kann es zur Anfertigung von Fussböden, Tischplatten, künstlichem Marmor zum Einlegen in Toilettentischchen, zu Fensterscheiben für Schiffe u. s. w. anwenden.

Endlich bemerke ich noch, dass sich das gesättigte Schwefelbromür ganz wie Schwefelchlorür gegen Leinöl verhält, und ich bereits 1853 Beobachtungen über die Einwirkung des ersteren bekannt gemacht habe.

In Beziehung auf vorstehende Angaben bemerkt J. Nicklès (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 24) *p.* 972), dass er bereits 1849 in der *Revue scientif. et industrielle* von Dr. Quesneville eine die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf die Oele besprechende Notiz veröffentlicht habe. Er erinnere sich über deren Inhalt noch Folgendes: In der Absicht, das Einkitten des eingeschliffenen Stöpsels einer

Flasche, welche Chlorschwefel enthielt, zu verhindern, habe er den Stöpsel mit etwas Oel eingeschmiert, des andern Tags aber bemerkt, dass dieser ölige Ueberzug ganz fest geworden sei. Er habe sehr bald erkannt, dass das Festwerden von dem Chlorschwefel herrühre, der im Allgemeinen die fetten Körper erhärtet, indem er sie mehr oder weniger stark verändert.

LXXXVII.

Notiz über die Ursache der Bildung von Kohlenoxydgas bei der voluminometrischen Bestimmung des Stickstoffes.

Von

Professor **A. Schrötter.**

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. vom 7. Jan. 1859.)

Herr Professor Limpricht hat im Octoberhefte der Annalen der Chemie und Pharmacie*) auf eine, jedoch leicht vermeidliche Fehlerquelle bei der directen voluminometrischen Bestimmung des Stickstoffes nach dem vortrefflichen Verfahren von Dumas aufmerksam gemacht. Dieselbe liegt in der Bildung von Kohlenoxydgas, welches das Volumen des Stickgases vermehrt. Das Auftreten des Kohlenoxydgases soll nach Limpricht in der Eigenschaft des metallischen Kupfers seinen Grund haben, die Kohlensäure schon bei der Temperatur zu Kohlenoxydgas reduciren zu können, welche bei den Stickstoffbestimmungen angewendet werden muss, um allen Stickstoff frei zu machen.

Auch ich habe wie Limpricht oft beobachtet, dass beim Erhitzen des Kupfers wieder Gasblasen erscheinen, die nicht vom Kali absorbirt werden, wenn auch vorher

*) Dies. Journ. LXXVI, 96.

aus dem Verbrennungsrohre die atmosphärische Luft nahezu vollständig ausgetrieben war. Melsens**) hat ebenfalls schon vor langer Zeit ungefähr dieselben Erscheinungen beobachtet, so dass an der Richtigkeit der Thatsache nicht zu zweifeln ist. Es lag eben auch in meiner Absicht den Grund dieser Erscheinung zu ermitteln, als die angeführte Notiz erschien. Diese bestimmte mich aber um so mehr die Sache weiter zu verfolgen, als ich eine andere Ansicht über die Ursache dieses Auftretens von Kohlenoxydgas hatte, als die ist, welche Limpricht angiebt.

Schon aus dem Grunde, weil Kupferoxyd so leicht durch Kohlenoxydgas reducirt wird, schien es mir weit wahrscheinlicher, dass die Reduction der Kohlensäure nicht durch Kupfer, sondern durch den Wasserstoff bewirkt wird, der demselben, wenn es durch Reduction von Kupferoxyd erhalten wurde, hartnäckig anhängt. Daher auch bei den directen Versuchen von Limpricht die Bildung von Kohlenoxydgas eben diesem Wasserstoffe zugeschrieben werden müsste.

Bekanntlich wird die Kohlensäure bei der Glühhitze durch den Wasserstoff und umgekehrt das Wasser durch die Kohle und zwar in letzterem Falle in Wasserstoff und Kohlenoxydgas zerlegt. Um aber zu sehen, ob diese Zerlegung der Kohlensäure schon unter den hier vorausgesetzten Umständen geschieht, leitete ich ein wohl getrocknetes Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas durch eine mit Porcellanstücken gefüllte, mit Blech umwickelte Glasröhre und erhitzte sie ganz so, wie bei der Bestimmung des Stickstoffes. Es trat schon, ehe noch die volle Hitze erreicht war, reichliche Bildung von Wasser und Kohlenoxydgas ein.

Die Kohlensäure wird also durch Wasserstoff ebenso, wie durch viele Metalle schon bei der dunklen Rothglühhitze zu Kohlenoxydgas reducirt.

Bei der Weissglühhitze geht, wie schon Berzelius angiebt, die Reduction des Kohlenoxydes durch Wasserstoff, wenn auch nur in unbedeutendem Grade, bis zur

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 112.

Abscheidung von Kohle. In der That muss auch diese Reduction bald eine Grenze erreichen. Diese ist nämlich durch die Temperatur gegeben, bei welcher das Wasser schon durch die Wirkung der Wärme allein zerlegt wird, indem dann die Kohle in dem frei werdenden Sauerstoffe verbrennt. Aus dieser, wie ich glaube noch zu wenig berücksichtigten Ursache werden gewisse Metalloxyde, wie z. B. Zinkoxyd, wohl durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirt. Liegt nämlich die Temperatur, bei welcher der Wasserstoff die Kraft besitzt, dem Metalle den Sauerstoff zu entziehen höher als die, bei welcher das Wasser durch die unmittelbare Wirkung der Wärme zerlegt wird, so ist eine Reduction durch Wasserstoff unmöglich, weil das gebildete Wasser sogleich wieder zerlegt wird, wodurch eben wieder Oxydation eintritt. Eine solche Grenze findet für den Kohlenstoff nicht Statt; da das Kohlenoxydgas durch die Wärme allein nicht zerlegt wird.

Es war nun weiter zu untersuchen, ob reines metallisches Kupfer, welches vorher nicht mit Wasserstoff in Berührung gekommen war, die Kohlensäure zu zersetzen vermag.

Ich leitete zu diesem Behufe trockene Kohlensäure langsam durch eine harte mit Blech umwickelte Verbrennungsröhre, die mit hellglänzenden, dünnen Kupferstreifchen, wie sie durch Plattwalzen von Kupferdraht erhalten werden, und welche überhaupt die Kupferdrehspähne mit Vortheil ersetzen*), angefüllt war. Die Länge der Kupferschichte betrug 50 Centim. und es wurde so stark erhitzt, als diess überhaupt mit einem zur organischen Analyse dienenden Ofen bei ungehindertem Luftzuge und anhaltendem Zufächern von Luft möglich ist. Mit dem Erhitzen wurde begonnen, als der Apparat fast ganz mit Kohlensäure gefüllt war. Das durchgegangene Gas wurde zum grössten Theil vom Kali absorbirt, und die geringe übriggebliebene Menge war nichts als Stickgas, das ohne Zweifel

*) Schon vor 17 Jahren (d. J. XXVII, 135) wendeten Marchand und ich feine in Fäden geschnittene Kupferbleche statt des reducirten Kupfers an. Seitdem sind bei der Elementaranalyse dergleichen, nach dem a. a. O beschriebenen Verfahren dargestellte Fäden, die ich wiederholt empfehle, in meinem Laboratorio stets angewendet worden, woraus sich wohl erklärt, dass mir der von Hrn. Limpricht bezeichnete Uebelstand nie vorgekommen ist. Erdmann.

von der atmosphärischen Luft herrührte, die noch im Apparate zurückgeblieben war.

Dieser Versuch zeigt unzweifelhaft, dass reines Kupfer, welches früher nicht mit Wasserstoff in Berührung war, die Kohlensäure bei der Rothglühhitze nicht zu zerlegen vermag.

Es wurden nun feine, vorher gereinigte Kupferdrehspähne eine Zeit lang in Sauerstoffgas erhitzt, bis sie, wenn auch nicht vollständig, doch bis zu einem gewissen Grade in Kupferoxyd umgewandelt waren. Dann wurden sie in derselben Röhre mittelst Wasserstoffgas reducirt, und endlich liess ich nach dem Erkalten des Apparates einen Strom trockener atmosphärischer Luft, die vorher durch eine mit Baumwolle gefüllte Röhre gegangen war, während einer halben Stunde über das Kupfer strömen. Diese so behandelten Kupferspähne wurden nun wie vorher in Kohlensäure stark erhitzt, nachdem vorher fast alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt war. Aber auch in diesem Falle wurde kein Kohlenoxydgas, sondern nur eine sehr kleine Menge von Stickgas erhalten.

Die Kohlensäure war also auch in diesem Falle unzersetzt geblieben.

Es blieb nun noch übrig, blättriges Kupferoxyd mit Wasserstoff zu reduciren, und, nachdem es darin erkaltet war, Kohlensäure durch die Röhre zu leiten und diese dann zu erhitzen. Unter diesen Umständen wurde nun, ganz wie Limpricht angiebt, Kohlenoxydgas erhalten.

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor:

1) Dass die Kohlensäure durch Wasserstoffgas schon bei schwacher Rothglühhitze zu Kohlenoxydgas reducirt wird.

2) Dass reines metallisches Kupfer, welches vorher nicht mit Wasserstoffgas in Berührung war, selbst bei stärkerer Rothglühhitze die Kohlensäure nicht zu zerlegen vermag.

3) Dass die von Limpricht beobachtete Entwickelung von Kohlenoxyd lediglich von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffes auf die Kohlensäure herrührt, welcher, wie schon mehrfach beobachtet wurde, dem Metalle hartnäckig anhängt.

LXXXVIII. Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinns.

Von

J. Löwenthal.

Schon vor Jahren fand ich bei Versuchen über die Titrirung des Zinns, dass, wenn man die Zinnlösung beim Titriren, statt sie in reines Wasser zu giessen, zu solchem fügt dem vorher eine gewisse Quantität Eisenchlorid zugesetzt war, ganz andere Resultate erhalten werden als ohne dieses. Ich legte aber keinen Werth auf diesen Versuch, weil mir die Erklärung zu naheliegend schien, und die äusserst genaue Titrirung des Eisenoxyduls, sowohl mit Chamäleon als auch mit chromsaurem Kali, bekannt ist.

Da indessen eine richtige Maassanalyse für Zinn bis jetzt noch immer fehlt, so habe ich meine früheren Versuche wieder aufgenommen und zunächst die Ursache des Misslingens der früheren Methoden aufzufinden und dabei den Widerspruch, welcher zwischen Kessler*) und Casselmann**) herrscht, zu lösen gesucht. Ich gebe erst die Resultate meiner Versuche an, denen dann die resp. Belege folgen.

I. Der Sauerstoff, welcher im Wasser gelöst ist, verursacht die Unregelmässigkeiten, wenn man das Zinn direct mit Chamäleon oder mit chromsaurem Kali bestimmen will.

II. Die Zinnlösung nimmt nicht sogleich den Sauerstoff des Wassers auf, sobald sie in Wasser gelöst wird, wenn dasselbe einigermaassen angesäuert ist. Man kann noch nach einer halben Stunde alles Zinnoxydul als solches finden.

---

*) Pogg. Ann. XCVI, 332.

**) Ann. d. Pharm. XCVI, 129.

III. *Die Aneignung des Sauerstoffs findet aber sofort statt, sobald man auch nur eine sehr geringe Quantität Chamäleon oder chromsaures Kali zugesetzt hat, und um so schneller, je weniger freie Säure und je mehr Zinn die Lösung enthält.*

IV. Die Zinnlösung nimmt „nicht (wenigstens nicht während der Zeit, welche zur Titrirung nöthig ist) allen Sauerstoff auf, welcher im Wasser gelöst ist, wenn sie zu sehr verdünnt ist, auch nicht, wenn sie zu sehr sauer ist.

V. Wird der Zinnlösung vor oder nach dem Mischen mit Wasser eine gewisse Menge Eisenchlorid oder schwefelsaures Kupferoxyd zugesetzt, so kann man genau titriren, und der Einfluss der Verdünnung hört auf.

Belege zu I.

$\frac{1}{16}$ Liter Wasser wurde mit 1—2 C.C. Salzsäure versetzt, darauf eine bestimmte Quantität Zinnlösung (käufliches Zinnsalz, reine Salzsäure und Wasser) zugefügt und mit Chamäleon austitrirt.

Zu dieser Flüssigkeit wurde darauf wiederum eine gewisse Quantität Zinnlösung gesetzt, dieselbe abermals austitrirt, und in dieser Weise mehreremals dieselbe Flüssigkeit, nach Zusatz neuer Mengen Zinnlösung, zum Titriren benutzt.

Die erhaltenen Resultate ergaben, dass je 1 C.C. Zinnlösung 2 C.C. Chamäleon erforderte mit Ausnahme der ersten Prüfung.

Nachdem hierdurch meine Zinnlösung bestimmt war, 1 C.C. Zinnlösung verbrauchte 2 C.C. Chamäleon, so schritt ich zu folgenden Versuchen:

	Liter.	Salzsäure.	Zinnlösung.	Chamäleon.
1)	$\frac{1}{16}$	2	1	1,8
2)	$\frac{3}{16}$	6	1	1,4
3)	$\frac{5}{16}$	10	1	1,0
4)	$\frac{5}{16}$	10	3	5,0
5*)	$\frac{5}{4}$	40	1	0,8
6)	$\frac{5}{4}$	40	4	3,8
7*)	$\frac{5}{4}$	40	1	0,9

*) No. 5 und 7 sind Belege für IV, ich habe sie hier aufgeführt, weil sie in dieser Reihenfolge ausgeführt wurden und auch nur mit den andern Versuchen verglichen, verständlich sind.

	Liter.	Salzsäure.	Zinnlösung.	Chamäleon.
8)	$\frac{4}{4}$	40	4	3,8
9)	$\frac{2}{4}$	4	4	3,2
10)	$\frac{3}{16}$	1	1	1,2

Diese Tabelle zeigt, wie genau 1, 2, 3, 4, 6, 8 stimmen, und zwar, dass für jedes $\frac{1}{16}$ Liter Wasser der Verbrauch an Chamäleon um 0,2 C.C. geringer ist, nur 9 und 10 weichen etwas ab.

Gerade die Uebereinstimmung in meinen Versuchen gegenüber den Unregelmässigkeiten bei andern Chemikern, wusste ich mir längere Zeit nicht zu erklären, besonders auffallend tritt diese auf bei Mohr (dessen Titrirmethode II. Theil p. 129), wo sich ergab, für 500 C.C. Wasser 4,4 C.C., für 1000 C.C. 5,3, für 1500 C.C. Wasser 8,5, bei 2000 C.C. 7,7 C.C. Minderverbrauch an Chamäleon.

Ich glaubte zuerst, es käme daher, dass ich zu wenig Zinnlösung anwende, ich erneute meine Zinnlösung und machte dann folgende Versuche:

Das Chamäleon, welches ich bei diesen Versuchen anwendete war das von Mohr in seiner Titrirmethode empfohlene, folglich musste es ungefähr von der Stärke sein, wie es von demselben Chemiker benutzt worden war.

Ich erhielt nun diese Resultate:

	Wasser.	Salzsäure.	Zinnlösung.	Eisenchlor.	Chamäleon.
11)	$\frac{3}{16}$	3	5	9	10,4
12)	$\frac{8}{16}$	6	5	—	8,2
13)	$\frac{16}{16}$	6	5	—	6,0
14)	$\frac{24}{16}$	9	5	—	3,8
15)	$\frac{32}{16}$	10	5	—	2,0

Hier ergiebt sich wieder bei 11, 12, 13 und 14 sehr genau für jeden halben Liter Wasser ein Minderverbrauch von 2,2 Chamäleon, nur 15 entspricht 2,1.

Als sich obige Vermuthung nicht bestätigte, dachte ich, ob vielleicht Mohr viel rascher titrirt habe als ich, indem ich absichtlich Tropfen für Tropfen kommen liess, weil doch immerhin die Möglichkeit sein konnte, dass sich Chlor verflüchtige.

Diess führte mich zu folgenden Versuchen.

Früher hatte ich schon beobachtet, dass das Wasser nicht immer ein und dieselbe Quantität Sauerstoff gelöst enthält, dass es, je nachdem es längere oder kürzere Zeit nach dem Destilliren gestanden habe, mehr oder weniger von demselben aufgenommen habe.

a) Mit längst destillirtem Wasser.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
16) 13° R.	1	10	5	3,8

In folgendem Versuche wurde beinahe die ganze Quantität Chamäleonlösung in einem Strahl einlaufen gelassen, dabei überzeugte ich mich noch zur Vorsicht, dass sich kein Chlor entwickelte.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Eisenchlor. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
17)	1	10	—	5	4,2
		Titrirbestimmung.			
18)	1	10	6	5	9,4
19)	Den Tag vorher destillirtes Wasser.				
9° R.	1	10	—	5	4,8
20)	Folgendes wieder wie No. 17 titrirt.				
9° R.	1	10	—	5	5,2

Dasselbe Wasser von 9° auf 14° R. erwärmt titrirt wie No. 19.

21)	1	10	—	5	4,8

Auch konnte Mohr vielleicht seine Zinnlösung besser verwahrt haben als ich. Die meinige konnte theilweise oxydirt sein und dadurch veranlasst werden, sich schneller, auf Kosten des Sauerstoffs, im Wasser zu oxydiren, als eine gut erhaltene Zinnlösung. Ich machte mir daher eine neue Lösung, auch war meine Chamäleonlösung zu Ende, ich musste daher eine neue nehmen.

Sämmtlich mit demselben Wasser wie No. 19, 20 und 21.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Eisenchlor. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
22)	1	30	8	1	15,2
			Rasch titrirt.		
23)	1	10	—	1	5,8
24)	1	30	—	1	7,6
25)	1	30	—	1	7,2

Langsam titrirt.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Eisenchlor. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
26)	1	10	—	1	5,4
27)	1	30	—	1	6,6
28)	1	30	—	1	5,8

Endlich ist also der Grund gefunden, welcher aus dem Vergleich No. 24 und 28 am deutlichsten hervortritt, dass also, je saurer die Lösung ist, desto weniger schnell die Oxydation auf Kosten des im Wasser gelösten Sauerstoffs eintritt, und zwar je schneller oder langsamer man dabei zu Werke geht.

Wenn man mehr oder weniger Zeit verwendet, verbraucht man mehr oder weniger Chamäleonlösung, was nicht der Fall ist, wenn die Lösung weniger sauer ist. Diess giebt auch die Erklärung, warum Kessler a. a. O. bei seinen Versuchen mit lufthaltigem Wasser jedesmal erst von dem 4. Versuche an constante Resultate erhielt.

Derselbe wandte eine Mischung von 200 C.C. concentrirter Salzsäure und 1000 C.C. Wasser an. Hier konnte der gelöste Sauerstoff erst nach und nach aufgenommen werden, weil seine Lösung äusserst sauer war, hingegen bei mir stets, wenn ich nur wenig saure Lösung anwandte, bei der ersten Titrirung dasselbe seines gelösten Sauerstoffs vollständig beraubt wurde.

Durch die vorliegenden Untersuchungen werden die Angaben Kessler's mithin vollständig bestätigt. Ich konnte zwar am Chamäleon selbst sehen, dass dieses schwächer sei als das vorhergehende, dessen ungeachtet kam mir die Differenz zwischen 22 und 23 mit 9,4 etwas hoch vor.

Um mir nun Gewissheit darüber zu verschaffen, titrirte ich mit dieser Chamäleonlösung die frühere Zinnlösung, welche in No 18 bestimmt wurde.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Eisenchlor. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
29)	1	20	6	5	19

Setzt man nun die Proportion an, die verbrauchten Volumen Chamäleon von No. 18 (= 9,4) verhalten sich zu

den verbrauchten Volumen Chamäleonlösung in No. 29 (19 C.C.) wie die Differenz zwischen No. 18 und 19 (= 4,6 C.C.) : x, so erhält man: 9,4 : 19 = 4,6 : x und x = 9,3, statt den gefundenen Differenzen von 9,4.

Man sieht, wie äusserst übereinstimmend der Minderverbrauch an Chamäleon für ein und dasselbe Wasser bei ganz verschiedenem Chamäleon und Zinnlösung ist.

Es wäre mithin ausser allem Zweifel gewesen, dass die Unregelmässigkeiten beim Titriren nur von dem im Wasser gelösten Sauerstoff herrühren.

Dessen ungeachtet wünschte ich dasselbe direct nachzuweisen. Hierzu wandte ich die Methode von Mohr an, mit der Abänderung, dass ich, nachdem das Eisenchlorür mit der zu prüfenden Quantität Wasser mit einem Glasstabe gut gemischt war, einen Ueberschuss von kaustischem Kali zusetzte und umrührte und sofort wieder mit Salzsäure im Ueberschuss löste.

Hierauf wurde titrirt. Zuerst wurde durch 4malige übereinstimmende Versuche gefunden, dass 2,0 C.C. Eisenlösung 3,0 C.C. Chamäleonlösung brauchen.

	Wasser.	Eisenlösung.	Kalilauge 25°.	Chamäleon.	Salzsäure im Ueberschuss.
	Liter.	C.C.	C.C.	C.C.	
30)	$\frac{2}{16}$	2	5	2,6	„
31)	$\frac{4}{16}$	2	5	2,0	„
32)	$\frac{6}{16}$	2	5	1,6	„

Weiter konnte ich es mit Chamäleon nicht verfolgen, weil tiefe Schichten von Wasser so stark gefärbt waren, dass ich die Farbe des Chamäleons nicht mehr wahrnehmen konnte. Später fand ich, dass dieses bei Anwendung von Schwefelsäure statt Salzsäure nicht der Fall ist. Hierauf nahm ich meine Zuflucht zu dem chromsauren Kali mit der Betupfungsmethode.

Ich hatte gerade eine sehr verdünnte chromsaure Kalilösung zur Hand, welche ich dazu benutzte.

	Wasser. Liter.	Eisenlösung. C.C.	Chromlösung. C.C.	Kali. C.C.	Salzsäure. im Ueberschuss.
33)	1/8	2,0	30,0	—	"
34)	1/8	2,0	30,5	—	"
35)	1/8	2,0	23,0	5	"
36)	1/8	2,0	24,5	5	"
37)	1/8	2,0	24,0	5	"
38)	2/8	2,0	18,0	5	"
39)	3/8	2,0	10,0	5	"
40)	4/8	3,0	18,0	5	"
41)	6/8	4,0	21,0	5	"
42)	8/8	4,0	10,0	5	"

Hier entspricht also 3,0 Chromlösung 0,2 Chamäleon, 6,0 = 0,4, für je 1/8 Liter Wasser und 0,2 für je 1/16 Wasser; die Lösungen waren dieselben wie bei den Versuchen No. 1—10. Man sieht daher wie genau auch dieses stimmt.

Belege zu II. und III.

Zu diesen Versuchen wurden 10 Grm. käufliches chromsaures Kali in 1 Liter Wasser gelöst und eine etwas starke Zinnlösung wie schon früher angegeben dargestellt.

Das Eisenchlorid war durch Lösung von Eisenoxyd in reiner Salzsäure (letztere im Ueberschuss) dargestellt; 3 C.C. davon reichten hin ½ Liter Wasser schwach gelblich zu färben.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Eisenchlor. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chromsaures Kali. C.C.	Minuten.
43)	3/4	10	6	0,5	3,5	—
44)	3/4	10	6	0,5	3,5	—
45)	3/4	10	6	0,5	3,5	—
46)	3/4	10	6	0,5	3,5	20
47)	3/4	10	6	1,0	(0,5) 5,7	15
48)	3/4	10	6	1,0	(1) 4,3	20
49)	3/4	10	6	1,0	(0,5) 5,5	25
50)	3/4	10	6	1,0	6,7	36
51)	3/4	10	6	1,0	(2,0) 4,7	10
52)	3/4	10	6	1,0	(3,0) 4,0	10
53)	3/4	15	6	1,0	(3,0) 3,6	10

Ausgeführt wurden diese Versuche in folgender Art:

Zuerst wurde Wasser, Salzsäure und Zinnlösung gemischt, die Belege für II. ohne weiteres hingestellt, denjenigen, welche als Belege für III. dienen sollten, wurden,

nachdem sie wie oben angegeben gemischt waren, noch sogleich die in den Klammern stehenden Quantitäten Titrirflüssigkeit zugegeben (resp. chromsaures Kali), durchgerührt, dann hingestellt, und zwar jeder Versuch so lange als die letzte Colonne in Minuten angiebt. Hierauf wurde in dem einen wie in dem andern Falle zuerst das Eisenchlorid zugesetzt, dann austitrirt.

Die in den Klammern stehenden Zahlen sind in den daneben stehenden mit einbegriffen, folglich diese die ganze Summe der verbrauchten Titrirflüssigkeit.

An einem andern Tage wurden noch folgende Versuche auf die eben erwähnte Weise ausgeführt, wobei auch sehr verdünntes Chlorwasser mit hinzugezogen wurde, aus weiter unten näher anzugebendem Grunde. 13,5 C.C. von diesem Chlorwasser entsprachen 1,0 C.C. Chamäleon.

	Wasser.	Salzsäure.	Eisenchlor.	Zinnlösung.	Chlor.	Chamäleon.	Minuten.
54)	3/4	30	4	0,5	(27,0)	(2) 8,2	16
55)	2/16	10	—	0,5	80	1,0	—
56)	8/16	20	—	0,5	80	1,1	—
57)	11/16	20	—	0,5	80	1,0	—
58)	3/4	30	4	0,5	—	(2) 8,6	16
59)	3/4	30	4	0,5	—	8,2	30
60)	3/4	30	4	1,0	—	(2) 10,8	16
61)	3/4	30	4	1,0	—	(4) 8,6	16
62)	3/4	30	4	1,0	—	(6) 7,8	16

Bei Versuch 54 sieht man, dass das Chlor nicht die Eigenschaft des Chamäleons und des chromsauren Kalis hat, d. h. das Chlor bewirkt durchaus nicht, dass die Zinnlösung den im Wasser gelösten Sauerstoff aufnimmt, eine Thatsache, worauf ich bald ausführlich zurück komme. Die Versuche 55, 56, 57 entsprechen nur 7,0 und 7,1.

Aber wahrscheinlich kommt der Minderverbrauch daher, weil ich unterliess, vor dem Zusetzen von Chamäleon Eisenchlorid zuzusetzen.

Belege zu IV.

	Wasser.	Salzsäure.	Eisenchlor. v. Mohr.	Zinnlösung.	Chamäleon.
	Liter.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
63)	1/16	2,5	—	0,5	2,5
64)	1/16	2,5	—	0,5	2,6

	Wasser.	Salzsäure.	Eisenchlor. v. Mohr.	Zinnlösung.	Chamäleon.
	Liter.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
65)	—	—	—	0,5	3,0
66)	—	—	—	0,5	3,0
67)	—	—	—	0,5	3,1
68)	—	5,0	—	0,5	3,0
69)	$\frac{1}{16}$	5,0		0,5	3,3
70)	$\frac{1}{8}$	5,0	bis zur schwach	0,5	3,4
71)	$\frac{1}{16}$	2,5	gelben Färbung	0,5	3,2
72)	$\frac{1}{16}$	5,0		0,5	3,3
73)	$\frac{1}{16}$	2,5	—	0,5	2,7
74)	$\frac{1}{16}$	2,5	—	0,5	2,6
75)	$\frac{1}{16}$	2,5	—	0,5	2,6
76)	$\frac{1}{16}$	2,5	—	1,0	5,7
77)	$\frac{1}{16}$	2,5	—	1,0	5,7
78)	$\frac{1}{16}$	10,0	—	0,5	2,9
79)	$\frac{1}{16}$	15,0	—	0,5	2,8
80)	$\frac{2}{16}$	5,0	—	0,5	2,3
81)	$\frac{2}{16}$	5	—	1,0	5,0
82)	$\frac{2}{16}$	20	—	1,0	5,3
83)	$\frac{2}{16}$	30	—	1,0	5,3
84)	$\frac{1}{2}$	20	—	4	19,8
85)	$\frac{1}{2}$	100	—	4	20,8
86)	$\frac{1}{2}$	20	—	2	8,1
87)	$\frac{1}{2}$	20	—	1	3,1
88)	$\frac{1}{2}$	20	—	0,5	1,3

Hier sind ferner noch die Versuche No. 5 und 7 zu erwähnen.

Man ersieht aus obigen Versuchen, dass sehr verdünnte Lösungen von Zinn gegen concentrirte einen grössern Unterschied machen als stark saure gegen eine weniger saure. Ferner sieht man aus No. 78, 79, 82, 83, 84 und 85, dass, wenn eine gewisse Quantität Salzsäure vorhanden ist, eine noch grössere Quantität weiter keinen Einfluss mehr ausübt.

Belege zu V.

	Wasser.	Salzsäure.	Eisenchlor. v. Mohr.	Zinnlösung.	Chamäleon.
	Liter.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
89)	$\frac{1}{8}$	5	—	1	5,3
90)	—	—	—	1	6,1
91)	—	—	—	1	6,2
92)	—	5	—	1	6,1

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Eisenchlor. v. Mohr. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
93)	—	—	—	1	6,2
94)	—	—	—	1	6,4
95)	$\frac{1}{8}$	5		1	6,5
96)	$\frac{1}{8}$	5		1	6,3
97)	—	—		1	6,3
98)	—	—	bis zur	1	6,5
99)	$\frac{1}{8}$	5	schwach	1	6,5
100)	$\frac{1}{8}$	5		1	6,2
101)	$\frac{1}{8}$	5	gelben	1	6,2
102)	$\frac{1}{8}$	5	Färbung.	1	6,5
103)	$\frac{1}{8}$	5		1	6,4
104)	$\frac{1}{4}$	10		1	6,5
105)	$\frac{1}{2}$	20		2	13,0

An einem andern Tage wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
106)	$\frac{1}{8}$	5	0,5	2,2
107)	—	—	0,5	2,7
108)	—	—	0,5	3,0
109)	—	—	—	2,9
110)	—	—	—	3,0
111)	—	5	1,0	6,1
112)	—	—	1,0	6,1
113)	—	—	0,5	3,0

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Kupfervitriol. 10 C.C. = 1 Grm.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
114)	$\frac{1}{8}$	5	10	0,5	3,2
115)	—	—	—	0,5	3,1
116)	—	—	—	0,5	3,1
117)	—	5	—	0,5	3,3
118)	—	—	—	0,5	3,1
119)	$\frac{1}{8}$	5	20	0,5	3,1
120)	—	—	—	0,5	3,1
121)	—	—	—	0,5	3,1
122)	—	—	—	1,0	6,4
123)	$\frac{1}{8}$	5	20	1,0	6,1
124)	—	—	—	1,0	6,2
125)	$\frac{1}{8}$	5	10	1,0	6,2
126)	$\frac{2}{8}$	5	20	1,0	6,5
127)	$\frac{2}{8}$	10	10	1,0	6,2
128)	$\frac{3}{8}$	20	20	1,0	6,3
129)	$\frac{4}{8}$	15	20	1,0	6,4

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Kupfervitriol. 10 C.C. = 1 Grm.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
130)	1/2	20	20	1,0	6,6
131)	1/2	20	20	1,0	6,6
132)	1/2	20	10	1,0	6,5
133)	3/4	20	20	1,0	6,4
134)	1	30	20	1,5	9,6

Um endlich eine genaue Einsicht in diese Methode zu bekommen, wurden 5 Grm. chemisch reine Oxalsäure in 500 C.C. Wasser gelöst und mit dieser Lösung das Chamäleon bestimmt. Dann wurden 5 Grm. Zinnsalz aus der Mitte eines Topfes von circa 100 Pfd. Zinnsalz, anscheinend sehr rein, ebenfalls in 500 C.C. Wasser mit reiner Salzsäure versetzt gelöst, dann dieses mit derselben Bürette, welche zu der Oxalsäure gedient hatte mit dem Chamäleon wie folgt bestimmt.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Chamäleon. C.C.
135)	1/8	1,0	1,2
136)	—	2,0	2,3
137)	—	3,0	3,9
138)	—	2,0	2,4
139)	—	2,0	2,4
140)	—	2,0	2,6
141)	1/8	2,0	2,6
142)	1/8	3,0	4,0
143)	3/8	5,0	6,4
144)	3/16	6,0	7,7

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Kupfervitriol. 1 Grm. = 10 C.C.	Zinnlös. C.C.	Chamäleon. C.C.
145)	1/8	5	10	3	2,1
146)	1/8	5	10	5	3,5
147)	1/4	10	10	5	3,4
148)	3/8	10	20	5	3,5
149)	1	30	20	5	3,8
150)	1	30	20	5	3,7
151)	1/2	20	20	5	3,6
152)	1/2	20	20	5	3,6
153)	1	30	30	5	3,7

	Wasser. Liter.	Eisenchlor. v. Mohr. C.C.	Salzsäure. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Chamäleon. C.C.
154)	1/8	bis zur schwachen gelben Färbung.	5	5	3,5
155)	1/4		10	5	3,6
156)	1/2		20	5	3,6
157)	1		40	5	3,8
158)	1		40	5	3,8
159)	1/2		20	10	6,8

Nimmt man hier das Mittel von sämmtlichen Zahlen der Chämäleonbestimmung, so erhält man für 1 C.C. 1,270. Das Mittel der Zinnbestimmung mit dem Kupfersalz giebt für 1 C.C. 0,718. Die Zinnbestimmung mit Hülfe des Eisenchlorids giebt 0,717, setzt man nun 718 : 1270 gleich das Aequivalent der Oxalsäure (787,50) zu dem des Zinnsalzes, so erhält man als Aequivalent des Zinnchlorürs 1392,93 und 1394,87, wenn man 717 statt 718 setzt.

Das Aequivalent des Zinns ist in der neuesten Auflage der quantitativen Analyse von Fresenius 725, folglich das Aequivalent von Zinnsalz 1393,28. Man sieht, wie nahe meine gefundenen Zahlen mit diesen übereinstimmen.

Jetzt entsteht die Frage, welches von beiden soll man anwenden zur Titrirung, das Eisenchlorid oder das Kupfersalz.

In Hinsicht der Resultate kann man keinem den Vorzug vor dem andern geben, denn beide sind sehr genau.

Mit dem Eisenchlorid habe ich Zinnsalz gemischt, in einem offenen Becherglase 36 Stunden stehen gelassen, dann titrirt und habe merkwürdiger Weise den Titer unverändert gefunden; diesen Versuch habe ich noch nicht mit dem Kupfersalz gemacht.

Es ist aber leichter sich chemisch reinen Kupfervitriol zu verschaffen, als chemisch reines Eisenchlorid.

Man darf sich nicht begnügen, das Eisenchlorid mit rothem Blutlaugensalz zu prüfen, weil es viele Körper giebt, welche mit letzterem Salz und Eisenchlorid kein Berlinerblau erzeugen, wohl aber stark auf Chamäleon einwirken. Man muss daher immer das Eisenchlorid mit Chamäleon nach bekannter Weise prüfen. Bei dem Kupfersalz muss man die Vorsicht gebrauchen, so viel Salzsäure zuzusetzen, dass das sich bildende Zinnchlorid, durch das schwefelsaure Kupferoxyd, während des Titrirens nicht ausgefällt wird, indem der Kupfervitriol wie alle andern schwefelsauren Salze zersetzend wirkt und in der trüben Lösung die Farbe des Chamäleons nicht so genau beobachtet werden kann als in einer klaren Flüssigkeit.

Mohr sagt in seiner Titrirmethode I. Theil p. 308: Das Zinn lässt sich im Zustande des Oxyduls oder Chlorürs

mit Jodlösung ebenso wie mit Chromlösung bestimmen, und es treten dabei auch dieselben Unregelmässigkeiten ein wie bei der Chromanalyse. Die Belege hierfür kann ich nirgends finden, hat doch Mohr selbst p. 280 das Jod sehr genau mit Zinnsalz bestimmt.

Casselmann giebt am angeführten Orte, p. 149, an, dass Zinnsalz sich mit Jod bestimmen lasse, ohne dass die Menge des Wassers irgend einen Einfluss dabei ausübe.

So hat derselbe gefunden, dass für 10 C.C. Zinnlösung 19,34 C.C. Jodlösung bei solcher Verdünnung, dass die ganze Flüssigkeit 40 C.C. betrug, und 19,0 C.C. derselben Jodlösung für 10 C.C. derselben Zinnlösung, wenn die gesammte Flüssigkeit 1000 C.C. betrug.

Ich bin zu denselben Resultaten gelangt, aber mit noch grösserer Schärfe, wie aus folgenden Versuchen ersehen werden kann.

	Wasser. Liter.	Salzsäure. C.C.	Zinnlösung. C.C.	Jodlösung. C.C.
160)	$\frac{1}{8}$	5	3	3,1
161)	$\frac{1}{8}$	5	6	6,0
162)	$\frac{1}{4}$	5	3	3,1
163)	$\frac{1}{4}$	10	6	6,2
164)	$\frac{1}{2}$	10	3	3,1
165)	$\frac{3}{4}$	15	3	3,1
166)	1	20	3	3,1

Auch ist Casselmann der einzige, so viel mir bekannt, welcher *nicht* ausgekochtes Wasser zur Bestimmung von schwefliger Säure anwandte, und bei sehr grosser Verdünnung sehr genaue Resultate erhielt. Ich habe seine Resultate bestätigt gefunden. Gerade dieses Verhalten der Jodlösung führte Casselmann in Hinsicht der Chromlösung zu unrichtigen Schlüssen.

Wir haben hier einerseits die Jodlösung und das Chlor (siehe No. 54, 55, 56 und 57 obiger Versuche), wahrscheinlich wird sich das Brom ebenso verhalten, also die Halogene, welche die Oxydation des Zinnoxyduls und der schwefligen Säure durch im Wasser gelösten Sauerstoff *nicht* bewirken.

Andererseits das Chamäleon, das chromsaure Kali, und wie ich durch Versuche gefunden, der *Chlorkalk*, welche in

kleinen Quantitäten dem Zinnsalz und der schwefligen Säure zugesetzt, letzteren beiden Körpern die Eigenschaft ertheilen, sich in kurzer Zeit mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff *zu verbinden.*

Dieser Unterschied der Einwirkung *der Halogene einerseits und ihrer Oxyde und anderer Superoxyde andererseits*, ist, so viel mir bekannt, noch von Niemand erwähnt worden. Ich werde ferner die übrigen Superoxyde auf ihr Verhalten in dieser Hinsicht prüfen, sowohl bei Gegenwart von Salzsäure als bei deren Abwesenheit.

LXXXIX.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Kupfers.

Von

F. Pisani.

(Compt. rend. 1858, t. XLVII. (No. 7.) p. 294.)

Wenn man zu der Lösung eines Kupfersalzes Jodkalium zusetzt, so entsteht ein braungelber Niederschlag, welcher sich durch reducirende Mittel, wie schweflige Säure, in Jodür Cu_2J umwandelt, das ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver bildet. In dieser Form habe ich das Kupfer auf folgende Weise bestimmt:

Zur Kupferlösung, aus der alle die Metalle entfernt worden sind, welche unlösliche Jodüre geben, setze ich schweflige Säure, erwärme schwach und füge nun Jodkalium zu, bis die Kupferfärbung der Lösung verschwunden ist und sich kein Niederschlag mehr bildet. Das Kupferjodür ist sehr dicht und setzt sich besonders beim Erwärmen sehr leicht ab, wie das Chlorsilber. Es muss bei der Fällung die schweflige Säure immer in geringem Ueberschuss vorhanden sein, um die Bildung der braunen Verbindung zu vermeiden. Nachdem man die Flüssigkeit

bis fast zum Kochen erhitzt hat, filtrirt man auf einem gewogenen Filter ab und wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser aus. Nach dem Trocknen erwärmt man das Filter auf 110—120° und wägt ein auf gleiche Weise behandeltes Filter dagegen.

Es ist gut, während der Filtration die klare abgelaufene Flüssigkeit zu entfernen, da der Niederschlag beim Auswaschen leicht am Filter hinaufsteigt, besonders wenn man ihn nicht gut durch Kochen hat sammeln lassen, und die etwas trübe Flüssigkeit dann nochmals filtrirt werden muss; übrigens geht das Filtriren und Auswaschen des Niederschlags sehr rasch vor sich.

Ist das Kupfer in Salpetersäure gelöst (wie bei Legirungen und Mineralien) so darf diese nicht im Ueberschuss vorhanden sein, weil sie die schweflige Säure oxydirt, mithin unnöthig viel von dieser erfordert. Ueberschüssige Salpetersäure neutralisirt man mit Kali und einen Ueberschuss von diesem mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Fällung des Kupfers durch Jodkalium ist fast vollständig, denn ich überzeugte mich, dass nie mehr als 1—2 Tausendtheile in Lösung geblieben waren.

Analyse des Messings. Die Trennung des Zinks von Kupfer gelingt durch diese Methode vollständig, man thut gut, sich nach der Bestimmung des Zinkoxyds, durch Auflösen desselben in Salpetersäure und Uebersättigen mit Ammoniak, zu überzeugen, ob es nicht wägbare Mengen von Kupfer zurückbehalten hat, in letzterem Falle säuert man die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure an und versetzt sie mit etwas Schwefelwasserstoff. Das Schwefelkupfer wird geglüht und gewogen und zur vorher erhaltenen Menge des Kupfers addirt. In den meisten Fällen ist jedoch die Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht nöthig.

Trennung des Kupfers vom Cadmium. Die Trennung des Cadmiums vom Kupfer gelingt nach dieser Methode ebenso vollständig, man fällt das Kupfer wie beschrieben aus und schlägt aus dem Filtrat das Cadmium durch Schwefelwasserstoff nieder.

XC.

Notizen.

1) *Ueber die Auffindung des Jods durch Stärke*

machen O. Henry, Sohn, und E. Humbert (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 7.) *p.* 298) folgende Angaben:

Das Chlor hat zum Freimachen des Jods vor andern oxydirenden Reagentien, welche zu gleichem Zwecke angewendet werden, einige Vortheile, indem es z. B. die Sulfüre und Sulfite, welche das Freiwerden des Jods und das Bläuen der Stärke verhindern können, in schwefelsaure Salze umwandelt. Es ist dagegen schwierig, die Anwendung eines Ueberschusses an Chlor zu vermeiden; durch denselben wird die Jodstärke bekanntlich in Folge der Bildung von Jodsäure und Chlorjod entfärbt. Reducirende Mittel, wie z. B. schweflige Säure, können in solchem Falle das Jod von Neuem frei machen, die Flüssigkeit also wieder bläuen, bringen aber im Ueberschuss angewendet die Bläuung zum Verschwinden. Ganz anders wirkt dagegen Wasserstoff im Entstehungsmomente. Fügt man zu der durch überschüssiges Chlor entfärbten Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelsäure und ein Stückchen Zink, so kehrt die blaue Farbe wieder und erreicht nach 15—20 Minuten die ursprüngliche Nüance, ja sie ist sogar nach 24 Stunden trotz der grossen Menge des entwickelten Wasserstoffs noch vorhanden.

Das Jodcyan, dessen Nützlichkeit zur Ausziehung des Jods und Umwandlung desselben in eine flüchtige und leicht erkennbare Verbindung wir angegeben haben, bedarf der Anwendung des Chlorwassers gar nicht, indem es mit Stärke die blaue Farbe schon durch Zufügen von Schwefelsäure und Zink allein giebt.

---

2) *Flüssigkeit zum Amalgamiren des Zinks für elektrische Batterien.*

Die gewöhnliche Methode zum Amalgamiren des Zinks erfordert einen gewissen Aufwand an Quecksilber und längere Zeit.

Berjot schlägt desshalb eine Flüssigkeit vor, in welche das Zink nur einige Minuten eingetaucht zu werwerden braucht, um vollständig amalgamirt zu werden (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 6.) *p.* 273).

Man erhält sie durch Auflösen von 200 Grm. Quecksilber in 100 Grm. erwärmtem Königswasser (1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure) und Zufügen von 1000 Grm. Salzsäure, wenn die Auflösung des Quecksilbers beendigt ist. Mit einem Liter dieser Flüssigkeit, welches kaum 2 Francs kostet, kann man mehr als 150 Zinkelemente amalgamiren.

Ruhmkorff hat dieselbe geprüft und empfohlen.

---

3) *Nachweis der Harnsäure.*

Wegen des gleichen Verhaltens des Tyrosins, Globulins und Xanthoglobulins gegen Salpetersäure, wie es die Harnsäure auch besitzt, empfiehlt H. Schiff ein anderes Reagens für letztere (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 65).

Frisch gefälltes kohlensaures Silberoxyd wird durch sehr geringe Mengen Harnsäure grau gefärbt, durch grössere schwarz. Der Verf. hat noch in Lösungen mit $\frac{1}{500000}$ Harnsäure die Reaction beobachtet, welche dann in der Entstehung eines gelben Flecks sich äussert, wenn die in Soda gelöste Harnsäure auf weisses Papier getupft wird, welches mit Silbernitratlösung getränkt ist; bei $\frac{1}{1000}$ Harnsäure entsteht ein dunkelbrauner Fleck. Der Vorzug ist, dass die Reaction in der Kälte eintritt und bei einer Verdünnung, bei welcher alkalische Lösungen von Ameisensäure, Albuminaten, Hippursäure, Leucin und Oxalsäure nicht wirken. Nur Gerbsäure reducirt auch in der Kälte.

Es versteht sich von selbst, dass die zu prüfende Flüssigkeit keinen Schwefelwasserstoff enthalten darf, aber auch Chlormetalle und Phosphorsäureverbindungen beeinträchtigen die Reaction. Im letztern Fall räth der Verf., die Flüssigkeit erst mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitrat zu fällen, schnell zu filtriren und dann das Filtrat mit Sodalösung zu versetzen. Das Beste ist stets, die Harnsäure durch eine stärkere Säure zuerst abzuscheiden und dann dieselbe in Sodalösung gelöst zur Probe anzuwenden.

Traubenzucker reducirt bekanntlich alkalische Silbersalze, namentlich kohlensaures Silberoxyd, leicht, aber erst bei 66—70°.

Ob Tyrosin, Hypoxanthin, Guanin und Xanthoglobulin ebenso auf das Silbersalz wirken, konnte der Verf. nicht prüfen. (Mit reinem Tyrosin habe ich die Probe angestellt und gefunden, dass selbst nach viertägigem Stehen keine Spur einer Färbung eingetreten war W.)

---

4) *Oxydation des Stickstoffs in stickstoffhaltigen Körpern zu Salpetersäure mittelst übermangansaurem Kali.*

Von S. Cloëz und Er. Guignet.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 18.) p. 710.)

Durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf stickstoffhaltige Körper konnten wir in sehr vielen Fällen den Stickstoff derselben in Salpetersäure umwandeln.

Wir haben uns zunächst durch Zersetzung des krystallisirten übermangansauren Kalis mittelst schwefliger Säure überzeugt, ob dasselbe stickstofffrei war; das entstandene Gemenge von Manganoxydul- und Kalisulfat enthielt keine Spur Nitrat.

Wir haben schon früher (s. dies. Journ. LXXV, 175) angegeben, dass überschüssiges Ammoniak das übermangansaure Salz in der Kälte reducirt unter Bildung von salpetrigsaurem Kali; wendet man aber das übermangansaure Kali im Ueberschuss und kochend an, so verwandelt sich das salpetrigsaure Salz in salpetersaures. Bei

diesen Versuchen, sowie bei allen folgenden, haben wir uns bemüht, wenigstens 1 Grm. krystallisirtes salpetersaures Kali darzustellen.

Das *Anilin* reducirt das übermangansaure Kali augenblicklich unter Entwickelung von viel Wärme; es entsteht kohlensaures und oxalsaures Kali aber nur eine Spur von salpetersaurem.

Mit dem *Chinin* beginnt die Reaction in der Kälte, wird aber nur beim Kochen vollständig; dabei bildet sich kohlensaures und salpetersaures Kali und das Kalisalz einer Säure, die uns neu zu sein scheint und die wir untersuchen.

Das *Cinchonin* wird viel schwieriger als das Chinin angegriffen.

Cyan reducirt die Auflösung des übermangansauren Kalis augenblicklich, dasselbe gilt von der Cyanwasserstoffsäure und dem Cyankalium. In allen drei Fällen erhielten wir leicht krystallisirten Salpeter.

Wir glauben es könne die Einwirkung des Cyans auf Chamäleon bei Gasanalysen benutzt werden, z. B. zur Trennung des Cyans von der Kohlensäure, die nicht auf das übermangansaure Salz einwirkt, ebenso wie Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul etc. Das Stickstoffoxyd dagegen wird in der Kälte absorbirt, unter Bildung von salpetersaurem Kali.

Die Verbindungen, welche *Schwefel* und *Cyan* enthalten, wie z. B. das sogenannte Schwefelcyan, welches man durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium erhält, geben schwefelsaures und salpetersaures Kali.

Das Nitroprussidnatrium oxydirt sich gleichfalls sehr leicht, dass Ferrocyankalium verwandelt sich dagegen nur in Ferridcyankalium, welch letzteres dem Oxydationsmittel widersteht.

Der *Harnstoff* oxydirt sich sehr schwer, nach eintägigem Kochen hatten sich nur kleine Mengen Salpeter gebildet.

Der *Leim* wird in der Kälte leicht angegriffen, es bilden sich daraus kohlensaures und ein wenig salpetersaures Kali, ferner aber noch ein besonderes Kalisalz, das sich beim Erhitzen auf 200—300° lebhaft roth färbt.

Auch die Nitroproducte wandeln sich vollständig in salpetersaures Salz um.

Pyroxylin, *Nitronaphtalin* und *Nitrobenzin* werden beim Kochen angegriffen und lieferten beträchtliche Mengen von Salpeter.

Das Nitronaphtalin gab zugleich ein Salz, das die Eigenschaften des phtalsauren Kalis besitzt, des Products, welches man bei Oxydation des Naphtalins mit übermangansaurem Kali erhält.

Das Nitrobenzin ein in breiten rhombischen Blättern krystallisirtes Salz, einer in kalten Wasser wenig löslichen Säure, die wir gegenwärtig untersuchen.

Man sieht leicht, dass die Oxydation der Nitroderivate andere Körper giebt als die, welche die Oxydation der ursprünglichen Producte liefert.

Oft geht die Oxydation der Nitroderivate leichter vor sich als die der ursprünglichen Körper.

Im Allgemeinen ist es schwer vorherzusagen, ob dieser oder jener Körper das übermangansaure Kali mehr oder weniger leicht reducirt. So reducirt z. B. das gefällte, ausgewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Chromoxyd das übermangansaure Kali in der Kälte und giebt chromsaures Kali und Manganoxyd; beim Kochen ist die Reduction in wenigen Minuten vollständig, was man nicht a priori vorhersagen konnte, wenn man sich an die bekannten Eigenschaften des Chromoxydhydrats erinnert.

---

5) *Ueber die salpetersauren Verbindungen des Eisens*

sind von A. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 23.) *p.* 927) Versuche gemacht worden, welche zu folgenden Resultaten geführt haben:

1) Während Salpetersäure von 1,034 spec. Gew. mit dem Eisen nur salpetersaures Eisenoxydul und Ammoniak giebt, liefert, eine Säure von 1,073 spec. Gew. ein Gemisch von salpetersaurem Eisenoxydul und Oxyd und salpetersaurem Ammoniak und eine Säure von 1,115 spec. Gew. giebt nur salpetersaures Eisenoxyd und kein Ammoniak.

2) Salpetersäure von einem spec. Gew. über 1,115 giebt nur salpetersaures Eisenoxyd, jedoch kein reines Salz, sondern ein Gemenge von neutralem Salz und verschiedenen basischen Verbindungen.

3) Die Menge der entstandenen basischen Verbindungen, sowie die bei der Reaction freigewordene Wärme stehen fast in directem Verhältniss zur Concentration der Säure. Die Concentration der Flüssigkeiten hat auch auf die Bildung der basischen Salze Einfluss.

4) Nur das neutrale Salz

$$Fe_2O_3, 3NO_5, 18HO$$

krystallisirt. Das sechsbasische und das dreibasische Salz ist unkrystallisirbar, ihre Gegegenwart verhindert die Krystallisation des neutralen Salzes.

5) Das neutrale Salz wird aus seiner wässrigen Lösurg durch Salpetersäure nicht gefällt, sondern es wird dieselbe nur entfärbt; die sechsbasische und die dreibasische Verbindung werden dagegen durch Salpetersäure gefällt.

6) Durch Kochen mit Wasser werden alle drei erwähnten Salze zersetzt.

Das neutrale Salz giebt dabei ein Salz von der Formel

$$2Fe_2O_3, NO_5, HO \text{ oder } = Fe_2O_3, NO_5, Fe_2O_3, HO.$$

Das sechsbasische liefert einen Körper von der Formel

$$3Fe_2O_3, NO_5, 2HO = Fe_2O_3, NO_5, 2(Fe_2O_3, HO).$$

Das dreibasische Salz dagegen gab ein Zersetzungsproduct

$$4Fe_2O_3, NO_5, 3HO = FeO_3, NO_5, 3(Fe_2O_3, HO).$$

Die Reihe der salpetersauren Verbindungen des Eisenoxydes enthält daher folgende Glieder:

$Fe_2O_3, 3NO_5$	Neutrales salpetersaures Eisenoxyd.
$Fe_2O_3, 2NO_5$	Sechsbasisches salpetersauresEisenoxyd.
$Fe_2O_3,\ NO_5$	Dreibasisches " "
$2Fe_2O_3,\ NO_5, HO$	Zersetzungsproduct des neutralen salpetersauren Eisenoxyds.
$3Fe_2O_3,\ HO_5, 2HO$	Zersetzungsproduct des sechsbasischen salpetersauren Eisenoxyds.
$4Fe_2O_3,\ NO_5, 3HO$	Zersetzungsproduct des dreibasischen salpetersauren Eisenoxyds.

6) *Ueber die essigsaure Thonerde.*

Von Ch. Tissier.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 931.)

Wenn man gallertartige Thonerde in so viel Essigsäure löst, dass die Flüssigkeit 8—9° B. zeigt, und diese Lösung in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, so bemerkt man nach einer gewissen Zeit (8—14 Tage, selbst mehrere Monate) am Boden der Flasche einen mehr oder weniger krystallinischen weissen Niederschlag, der alle Thonerde enthält, während die Flüssigkeit stark sauer geworden ist und nur Spuren von Thonerde in Lösung sind.

Dieser Niederschlag ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht aber in ätzenden Alkalien.

Nach Gay-Lussac trüben sich Lösungen von essigsaurer Thonerde, welche etwas schwefelsaures Kali oder Natron enthalten in der Wärme, werden aber beim Erkalten wieder klar; da ich bei der soeben beschriebenen freiwilligen Zersetzung eine ähnliche Veranlassung vermuthete, so untersuchte ich den Niederschlag auf Kali und Natron, fand aber nur unbedeutende Spuren beider Körper. Die Analyse mehrerer dieser krystallinischen Niederschläge, welche sich in verschiedenen Flüssigkeiten und während verschiedenen Zeiten gebildet hatten, zeigte, dass ihre Zusammensetzung sehr constant ist und der Formel entspricht:

$$Al_2O_3, 2(C_4H_3O_3) + 6HO.$$

Während das neutrale Salz 3 Aeq. Essigsäure enthält, sind in diesem unauflöslichen nur noch 2 Aeq. vorhanden, das andere Aeq. Essigsäure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst.

Das folgende einfache Verfahren der Analyse giebt genaue Resultate.

In einem bekannten Gewicht titrirter Kali- oder Natronlauge wird eine bestimmte Menge des Niederschlags gelöst und aus der Differenz des Titers vor und nach der Auflösung die Menge der Essigsäure berechnet.

Drei Analysen mit verschiedenen Mengen der Substanz gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet Al = 13,75.
Thonerde	33,98	34,31	34,80	34,36	33,55
Essigsäure	66,02	65,69	65,20	65,64	66,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zur Bestimmung des Wassers wurde das bei 25° C. getrocknete Salz eingeäschert und die rückständige Thonerde gewogen.

Das Mittel zweier Bestimmungen gab:

Thonerde	24,63
Essigsäure	48,77
Wasser	26,60
	100,00

Die Rechnung verlangt nach der Formel

$$Al_2O_3, 2(C_4H_3O_3) + 6HO:$$

Thonerde	24,83
Essigsäure	49,15
Wasser	26,02
	100,00

Die langsame und freiwillige Zersetzung, durch welche die in Essigsäure gelöste Thonerde allmählich in eine unlösliche Verbindung übergeht, ohne dass die geringste Temperaturerhöhung dazu nothwendig wäre, könnte vielleicht die verschiedenen Resultate erklären, welche man bei Anwendung dieser Verbindung als Beize für Kattune erhält, wenn sie kürzere oder längere Zeit aufbewahrt worden ist.

---

7) *Ueber ein Verfahren zur Fixation der Pastellmalereien.*

J. Ortlieb (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 24.) *p.* 952) hat nach vielen fruchtlosen Versuchen ein neues Mittel zum Fixiren von Pastellmalereien gefunden.

Das Verfahren des Verf. beruht darauf, dass er für die Pastellmalereien ein dickes geleimtes Papier (wie das für den Kupferdruck gebräuchliche) anwendet und dasselbe von der Rückseite mit Kali- oder Natronwasserglas tränkt. Es werden dabei solche Farben angewendet, welche durch die Silicate fixirt werden können.

Eine nach diesem Verfahren fixirte Malerei widersteht der Feuchtigkeit, ja sogar dem Waschen mit Wasser sowie sauren oder ammoniakalischen Dämpfen, und da die Farbe mit dem Papier durch einen festen Kitt (das Silicat) verbunden ist, widersteht sie selbst mechanischen Einwirkungen.

8) *Ueber Phosphorchrom.*

Die Versuche, welche Martius (Ann. d. Chem. u. CIX, 82) anstellte, um das bisher nur als schwarzes Pulver bekannte Phosphorchrom geschmolzen und krystallisirt zu gewinnen, glückten nicht, weder beim Erhitzen von Chromoxyd, Phosphorsäure und Kienruss im Windofen noch im Sefström'schen Gebläseofen. Im letztern Fall erhielt der Verf. einige kleine spröde eisengraue Kugeln von 4,68 spec. Gew.

Wenn in einem Glasrohr einfach chromsaures Kali in Phosphordampf geglüht wird, so bildet sich unter Feuererscheinung eine schwarze Masse, die ausgelaugt Phosphorchrom als krystallinisches graues Pulver hinterlässt.

Beide Arten Phosphorchrom sind in allen Säuren unlöslich, verbrennen in Sauerstoff zu grünem Chromoxydphosphat, in Chlorgas zu violettem Chromoxyd und Chlorphosphor. In schmelzendem Kali und chlorsaurem Kali oxydirt sich Phosphorchrom leicht, nicht so in Salpeter, wenn er nicht mit kohlensaurem Alkali gemischt ist.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Cr	62,5
P	34,5

welches ungefähr mit der Formel Cr_2P und mit H. Rose's Analyse des aus dem Chromchlorid und Phosphorwasserstoff erhaltenen Phosphorchroms übereinstimmt.

9) *Ueber Eisennickellegirung.*

Mit Rücksicht auf die Zähigkeit des Meteoreisens hat W. Fairbairn (Philos. Mag. XV. No. 102. p. 486) Versuche

angestellt, Roheisen mit Nickel zu legiren, indem er von der Ansicht ausging, dass dadurch das Roheisen eine grössere Widerstandsfähigkeit bekommen würde. Der Erfolg hat jedoch diese Muthmassung nicht bestätigt.

Der Verf. schmolz Gusseisen (Blaenavon No. 3) mit 2½ p.C. unreinem Nickel und in andern Versuchen mit eben so viel reinem Nickel zusammen und es ergab sich, dass die Ausbiegung der Stäbe bei bestimmter Belastung stärker war als die von dem Gusseisen allein. In der ersten Versuchsreihe stellte sich eine um 22—26 p.C., in der zweiten Reihe eine um 17 p.C. geringere Festigkeit heraus.

Calvert bemerkt hierzu, dass Kohleneisen leicht spröder werde durch andere Metalle so gut wie durch Phosphor, Schwefel u. s. w., dass aber daraus kein gültiger Schluss gezogen werden könne auf das Verhalten des nickelhaltigen Eisens, wenn man Schmiedeeisen dazu anwende. Diess stimme auch viel besser mit dem Vergleich mit Meteoreisen überein, welches ja bekanntlich im Kohlegehalt nicht dem Roheisen sondern dem Stabeisen zu parallelisiren sei.

---

10) *Zur Geschichte der Kohlensäurebestimmung.*

In dem mir erst kürzlich zu Gesicht gekommenen Schlusshefte des „*Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode etc. von Dr. Friedrich Mohr*“ findet sich Th[illegible] p. 172 eine Methode zur „*Bestimmung der Kohlensäu*[illegible] *kohlensauren Salze aus dem Gasvolum*“ beschrieben, [illegible] im Wesentlichen (geringfügige, noch dazu unzweckm[illegible] Abweichungen abgerechnet) mit einer von mir bere[illegible] Jahre 1855 (dies. Journ. LXV, 228) veröffentlichten identisch ist.

Da Herr Dr. Mohr überall in seinem Werke das Geschichtliche der verschiedenen Methoden berücksichtigt hat, so hätte ich erwarten dürfen, meine Notiz in seinem Werke citirt zu finden. Da diess nicht der Fall, so beanspruche ich hiermit das Prioritätsrecht für die in Rede stehende Methode.

Stettin, den 1. Mai 1859. C. Scheibler.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.







